FEB 17 1930

1930 · NEUE FOLGE · BAND 124 · HEFT 4—7

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 13b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Januar 1930

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis und W. Schommer: Über den Einfluß von Substituenten auf die Halochromie in Chalkon- und Tryphenyl-methanderivaten. (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen XI) 81

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Joseph Loevenich und Karl Sipmann: Über die Einwirkung von Selenbromür auf aromatische Kohlenwasserstoffe 127

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Paul Pfeiffer und Helene Buchholz: Die inneren Komplexsalze des α-Benziloxims 133

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau

S. Nametkin, A. Kitschkin und D. Kurssanoff: Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate . . 144

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für med. Chemie in Wien

Paul Fantl und Julius Fisch: Zur Kenntnis der „Methanoltrisulfosäure“ 159

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für med. Chemie in Wien:

Emil Fromm†, Paul Fantl und Julius Fisch: Guanidino-Äthylalkohol 163

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Paul Pfeiffer und Bernd Eistert: Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden 168

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Karl Lorey: Über Molekülverbindungen des Diazoessigesters mit anorganischen Salzen und Oxyden 185

Mitteilung aus dem Organ.-Chem. Laboratorium der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Bertil Englund: Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure II 191

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über den Einfluß von Substituenten auf die Halochromie in Chalkon- und Triphenylmethanderivaten

(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen XI)[1]

Von **W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis** und **W. Schommer**

(Eingegangen am 28. Oktober 1929)

Vor 2 Jahren[2]) konnte gezeigt werden, daß die Phenoxygruppe C_6H_5O— in Chalkonen auf die Salzfarbe einen bathochromen Effekt hat, der aber so gering ist, daß er hinter demjenigen einer Methoxygruppe ganz entschieden zurückbleibt, ganz zu schweigen von Hydroxyl- oder Phenylgruppe. Es handelte sich bei dieser vergleichenden Betrachtung ausschließlich um Substituenten in der 4′-Stellung des Chalkons, also der p-Stellung des der Carbonylgruppe benachbarten Phenylkerns, was zu betonen ist, da die beiden p-Stellungen des Chalkons in optischer Beziehung erwartungsgemäß nicht gleichwertig sind.

Um diesen Vergleich auf eine breitere Basis zu stellen, wurden die bisher noch unbekannten 4′-Amino- bzw. 4′-Dimethylamino-chalkone in die Tabellen A I und A II aufgenommen.

Als Grundfarbe für die folgenden Tabellen dient die von P. Pfeiffer[3]) als Halochromie für Chalkon (mit konz. Schwefelsäure) angegebene und als grünstichig gelb bezeichnete Farbe. Hierzu sind alle anderen Farbbezeichnungen relativ. Die Farbunterschiede sind manchmal gering und nicht immer durch verschiedene Nuancen auszudrücken, so daß mehrmals die für

---

[1]) IX. Mitteilung, dies. Journ. [2] **123**, 235 (1929); X. Mitteilung, Ber. **62**, 2738 (1929).

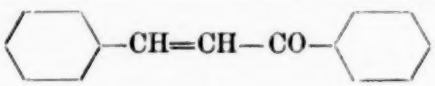
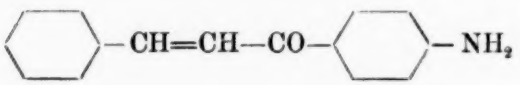
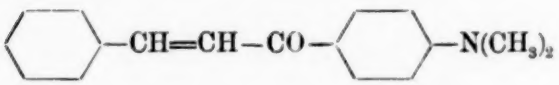
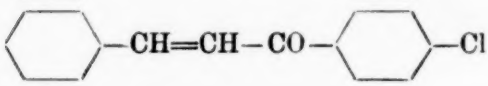
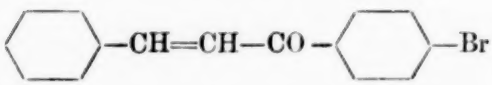
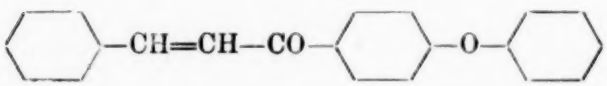
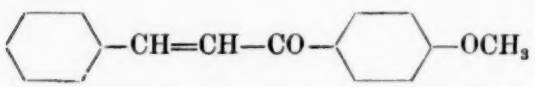
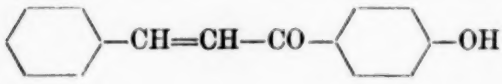
[2]) Dies Journ. [2] **117**, 337 (1927).

[3]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. S. 68.

das Auge sehr deutliche Farbvertiefung nur durch Numerierung wiedergegeben werden konnte. Die Ablesung geschah sofort nach Zugabe der Schwefelsäure. Dies ist sehr wichtig, da manche Chalkone ihre Salzfarbe schon nach kurzer Zeit wesentlich ändern. Besonders gilt dies für die Chalkone der Anisaldehydreihe (Tab. A II). Schon das Anfangsglied, das 4-Methoxychalkon, löst sich zwar in konz. Schwefelsäure orange. Die Farbe beginnt jedoch sofort sich zu verändern und ist schon nach wenigen Stunden tieforangegelb. Worauf die Veränderung beruht, ist zweifelhaft. Vielleicht kommt Sulfurierung in Betracht. Bei einigen Chalkonen läßt jedoch die manchmal auftretende Fluorescenz auf Spaltung und nachherige Pyryleniumkondensation schließen.

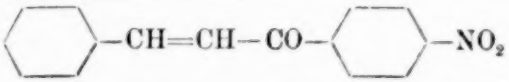
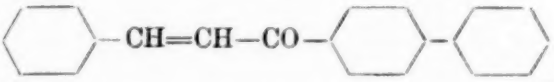
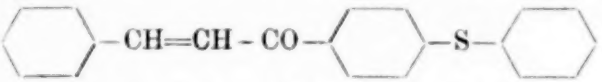
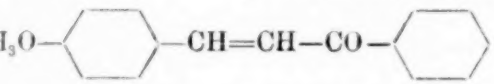
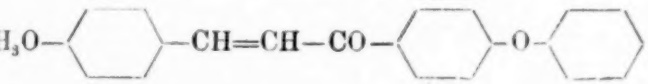
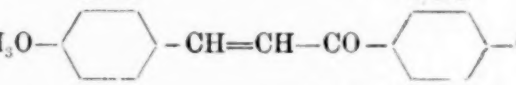
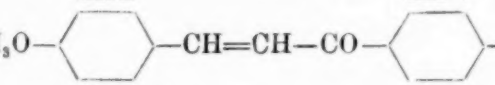
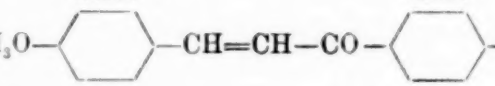
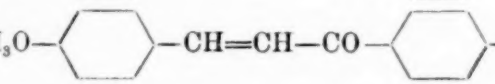
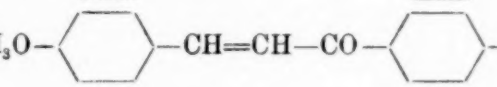
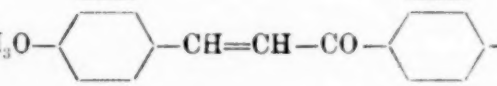
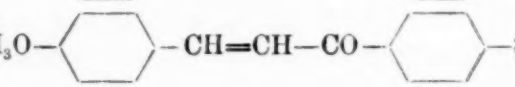
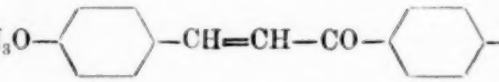
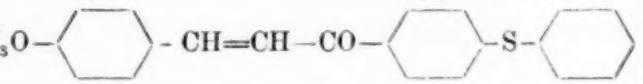
Tabelle A

I Benzaldehydreihe

	Formel	Eigenfarbe	konz. H_2SO_4
1.		fast farblos	grün stichig gelb
2.		orange-stichig gelb	grünlich gelb
3.		gelb	grünlich gelb
4.		schwach gelb	gelb
5.		schwach gelb	gelb (orangestichig)
6.		fast farblos	orangestichig gelb
7.		fast farblos	orange gelb
8.		fast farblos	orange gelb

[1]) Nach kurzer Zeit wird die Farbe heller.

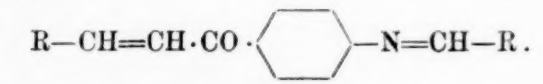
Tabelle A I (Fortsetzung)

	Formel	Eigenfarbe	konz. H_2SO_4
9.		schwach gelb	gelb-orange
10.		schwach gelb	orange
11.		fast farblos	rot-orange
	II Anisaldehydreihe		
1.		fast farblos	orange [1]
2.		fast farblos	orange [2] (rotstich.)
3.		schwach gelb	rotstichig orange
4.		fast farblos	rotstichig orange
5.		schwach gelb	rotorange
6.		schwach gelb	rotorange
7.		gelblich	orangerot
8.		gelb	orangerot
9.		gelb	rot (orange-stichig)
10.		grün-stichig gelb	rot
11.		strohgelb	violettrot

[1]) Nach kurzer Zeit tief orange-gelb.
[2]) Anfangs tiefer später aufhellend.

Relativ leicht zugänglich sind, ausgehend von p-Aminoacetophenon, 4′-Aminochalkone. Schon Scholtz[1]) hat p-Aminoacetophenon mit aromatischen Aldehyden kondensiert und dabei festgestellt, daß in neutraler, alkoholischer Lösung Kondensation an der Aminogruppe unter Bildung Schiffscher Basen

eintritt, während bei alkalischer Kondensation auch die Wasserstoffatome der Methylgruppe reagieren unter Bildung von Diaryliden-Körpern



Letztere werden durch Schwefel- oder Salzsäure an der Stickstofflücke gespalten, wobei 4′-Aminochalkone entstehen. Es wurde nun gefunden, daß der Umweg über die Diarylidenverbindungen vermieden werden kann dadurch, daß man direkt in saurer Lösung mittels Chlorwasserstoffs kondensiert. In diesem Falle reagiert nur die CH_3-Gruppe und man erhält direkt die salzsauren Salze der 4′-Aminochalkone.

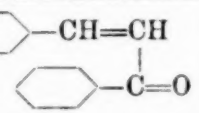
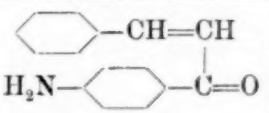
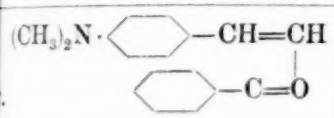
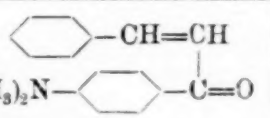
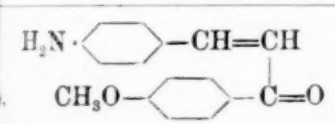
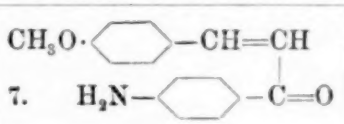
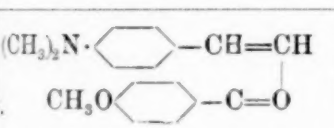
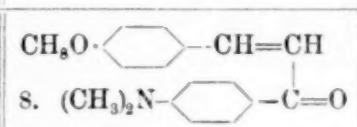
Die Salzbildung der p-Aminochalkone unterscheidet sich von derjenigen eines p-Aminotriphenylcarbinols dadurch, daß sie in verdünnten Säuren nur an der Aminogruppe statthat. Koordinationszentrum im Salz wird also zunächst das Stickstoffatom. Da dieses durch die Salzbildung ortig abgesättigt wird, wird die Aminogruppe für die Farbbeeinflussung ausgeschaltet — die einsäurigen Salze sind blasser als das freie Chalkon. Erst in konz. Säuren tritt ein neues Koordinationszentrum an einem C-Atom auf, welches aber ortig ungesättigt bleibt und somit zu intensiver Salzfarbe Anlaß gibt. Die Salzbildung an der Aminogruppe bleibt hierbei aber erhalten, so daß keine freie Aminogruppe als Auxochrom auf ein heteropolares C-Atom zur Wirkung kommt. Deshalb unterscheidet sich die Salzfarbe eines Aminochalkons in konz. Schwefelsäure oft kaum von derjenigen des unsubstituierten Chalkons. Dies ist z. B. der Fall beim 4′-Amino- und 4′-Dimethylamino-chalkon, welche in Tabelle A I an zweiter und dritter Stelle stehen

[1]) Scholtz, Ber. **37**, 392 (1904).

und sich in konz. Schwefelsäure in der Farbe kaum von dem Chalkon selbst (Nr. 1 der Tabelle) unterscheiden. Wie ein Blick auf die Anisaldehydreihe (Tabelle A II) jedoch zeigt, gibt es Ausnahmen von dieser Regel, denn hier erscheinen die beiden entsprechenden Aminoderivate an 7. und 8. Stelle, da ihre Farbe in konz. Schwefelsäure nach Rotorange gegenüber der orange Farbe des freien 4-Methoxychalkons verschoben ist.

Die folgende Tabelle A III erläutert die Halochromieerscheinungen bei Aminochalkonen der Aldehyd- und Ketonreihe.

Tabelle A III

Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
1. 	grünlich gelb	3. 	grünlich gelb
2. 	grünlich gelb	4. 	grünlich gelb
5. 	orange-gelb	7. 	orange-rot
6. 	orange-gelb	8. 	orange-rot

1.—4. Salzfarbe fast wie Chalkon.
5.—6. Salzfarbe ähnlich 4′-Methoxychalkon.

Während also bei den Aminochalkonen 1—6 durch Ausschaltung der Aminogruppe die Salzfarbe derjenigen des stickstofffreien Chalkons entspricht[1]), ist dies bei 7. und 8. nicht mehr der Fall. Hier ist die Salzfarbe erheblich röter als bei dem stickstofffreien 4-Methoxychalkon, dessen Halochromie nur orange ist.

[1]) Siehe hierzu P. Pfeiffer, Ann. Chem. 441, 228 (1925) sowie Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. S. 62.

Die Wirkung der Nitrogruppe

Ganz besonders auffällig ist die stark bathochrome Wirkung der Nitrogruppe, die in den Tabellen A I und II an 9. bzw. 10. Stelle steht und fast alle bekannten Atome oder Gruppen bei der Halochromie an Farbwirkung übertrifft. Nun ist bekannt, daß eine NO_2-Gruppe unter Umständen eine bathochrome Wirkung haben kann. Es ist dies dann der Fall, wenn sie sich in einem negativen Ion befindet, in dem sie den ionoiden Zustand verstärkend und farbvertiefend wirken, also als negativierendes Auxochrom fungieren kann (Nitrophenole, Aurantia usw.). Bei der Salzbildung der Chalkone mit Säuren bildet sich aber ein positives Farbion und in solchen ist die Wirkung der Nitrogruppe, soweit aus den wenigen hierüber vorliegenden Angaben zu entnehmen ist, keine ausgesprochen bathochrome. Bei den Chalkonen selbst galt als Regel, daß die Einführung einer Nitrogruppe entweder gar keine oder eine hypochrome Wirkung hat. Es zeigt sich nun, daß diese Regel dann nicht gilt, wenn sich die Nitrogruppe in dem Phenylkern der Ketonkomponente des Chalkons befindet. Da diese Verhältnisse erst vor kurzem[1]) dargestellt wurden, braucht hier nicht besonders darauf eingegangen zu werden. Es sei jedoch betont, daß die bathochrome Wirkung einer Nitrogruppe in Chalkonen nur dann vorhanden ist, wenn sie sich unmittelbar an dem auf die Carbonylgruppe folgenden Phenylkern befindet. Ist dies nicht der Fall, wird ihre Wirkung wieder hypsochrom. Dies zeigt Tabelle B I und II.

Um den Einfluß der Nitrogruppe genauer festlegen zu können, wurde zunächst versucht, in relativ bequem zugängliche Mono-nitrochalkone eine zweite Nitrogruppe einzuführen. Es gelang dies relativ leicht durch Kondensation von o, m, p-Nitrobenzaldehyden mit m-Nitroacetophenon. Die erhaltenen Dinitrochalkone sind in Tabelle B III mit ihrer Eigen- und Salzfarbe (in konz. Schwefelsäure) zusammengestellt und mit Chalkon sowie 3′-Nitrochalkon verglichen.

---

[1]) W. Dilthey, L. Neuhaus u. W. Schommer, dies. Journ. [2] **123**, 235 (1929). In der in dieser Mitteilung enthaltenen Tabelle ist in der dritten Formel auf der Aldehydseite die Nitrogruppe irrtümlich in o-Stellung geraten, während sie richtig in m-Stellung stehen muß.

Tabelle BI

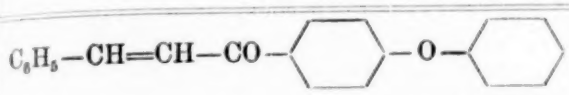
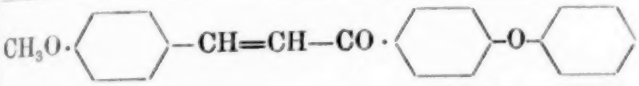
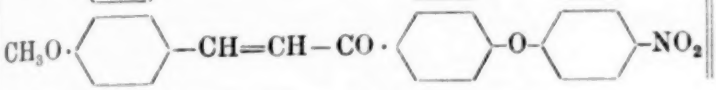
Formel	H_2SO_4-Konz.
	orange-stichig gelb
	grün-gelb
	rotstichig-orange
	gelb-orange

Tabelle BII

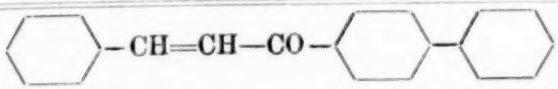
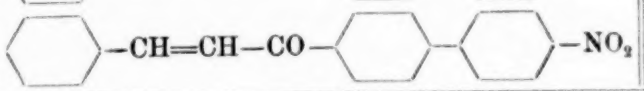
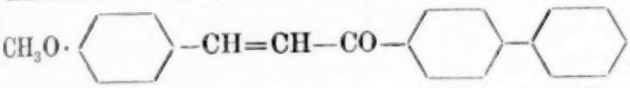
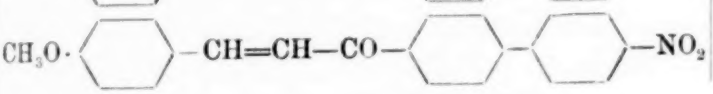
Formel	H_2SO_4-Konz.
	orange
	gelb
	rot
	rotorange

Tabelle BIII

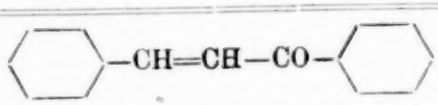
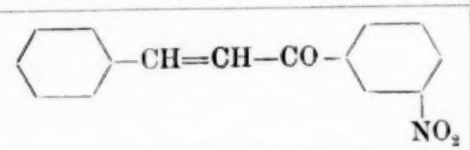
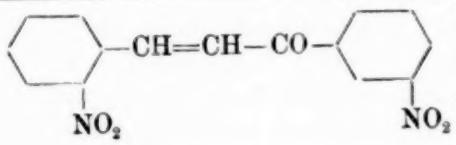
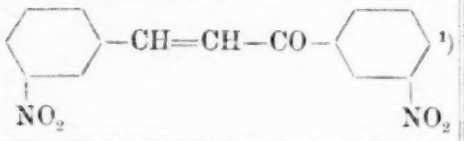
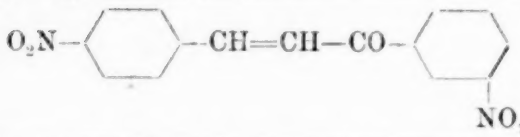
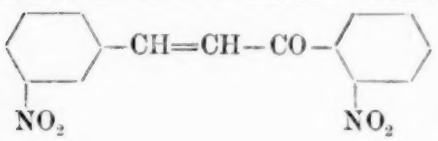
		Eigenfarbe	Lösung in H_2SO_4-Konz.
1.		schwach grünlich gelb	grünlich gelb
2.		fast farblos	orangestichig gelb
3.		fast farblos	blaßgelb (dunkelt schnell nach)

Tabelle B III (Fortsetzung)

		Eigenfarbe	Lösung in H_2SO_4-Konz.
4.	 [1]	fast farblos	blaßgrünlich gelb
5.		orange	rotstichig orange
6.		schwach gelblich	bräunlich-gelb

Die Halochromie des 3′-Nitrochalkons (Nr. 2) ist orangestichig gelb, also gegenüber dem nicht nitrierten Chalkon (Nr. 1) — grünlichgelb — entschieden bathochrom beeinflußt. Führt man nun in dieses Nitrochalkon in 2- und 3-Stellung (also in o- und m-Stellung der Aldehydseite) eine zweite Nitrogruppe ein (Nr. 3 und 4), so hat dies, ganz entsprechend den Erwartungen, eine entschieden hypsochrome Wirkung, denn die Salzfarbe — blaßgelb — geht noch hinter die des nicht nitrierten Chalkons zurück. Dasselbe gilt wohl auch für das isomere 3,2′-Dinitrochalkon (Nr. 6 der Tabelle B III), da der bräunliche Ton in dessen Salzfarbe, wie so oft bei o-Nitrochalkon, wohl die Folge von Zersetzungserscheinungen ist.

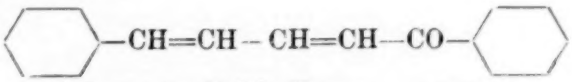
Ganz anders wird nun aber das Bild bei Einführung der zweiten Nitrogruppe in p-Stellung der Aldehydseite. Schon in der Eigenfarbe tritt das 4,3′-Dinitrochalkon (Nr. 5) gegenüber den angeführten fast farblosen, schwach gelblichen Dinitrochalkonen insofern deutlich hervor, als seine Salzfarbe sogar als rotstichig orange bezeichnet werden muß. In diesem Falle hat also eine in p-Stellung der Aldehydseite eingetretene Nitrogruppe eine entschieden bathochrome Wirkung mitgebracht.

[1]) H. Rupe u. D. Wasserzug, Ber. **34**, 3527 (1901), deren Angaben über dieses Chalkon in allen Punkten bestätigt wurden.

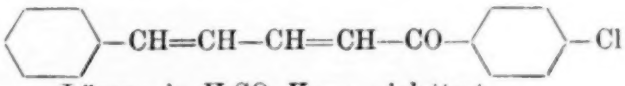
Dies steht in diametralem Gegensatz zu ihrem sonstigen Verhalten und bleibt vorläufig rätselhaft.

Die Wirkung der Halogene

Die eigentliche Wirkung der Nitrogruppe gab Veranlassung, auch die 4′-Chlor- und 4′-Bromchalkone in die Tabelle A I und A II aufzunehmen. Wie ersichtlich wirken auch die Halogene in p-Stellung des Benzoylrestes bathochrom auf die Salzfarbe des Chalkons, wenn auch erheblich schwächer als die Nitrogruppe. Dies zeigt auch folgendes Vergleichspaar der Zimtaldehydreihe deutlich:



Lösung in H_2SO_4-Konz. orangerot



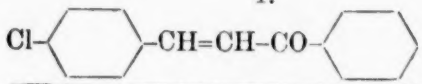
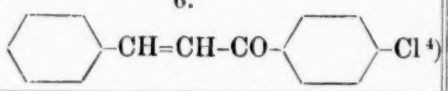
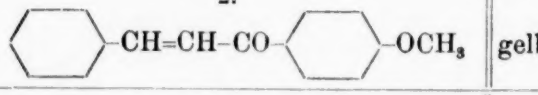
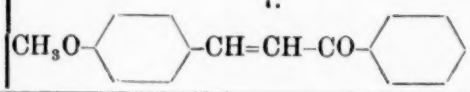
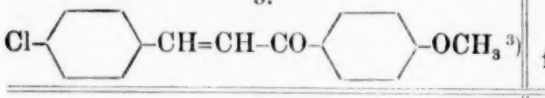
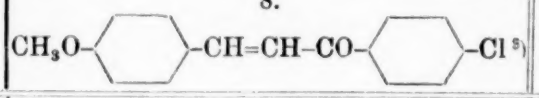
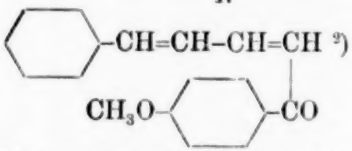
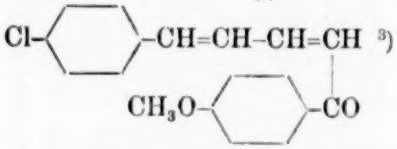
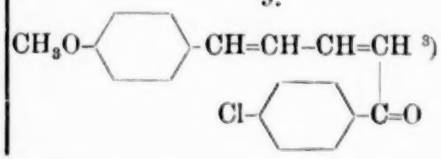
Lösung in H_2SO_4-Konz. violettrot

Man könnte versucht sein, die sich hier ergebende bathochrome Wirkung der Halogene als normal anzusehen, da z. B. in p-Stellung von Triarylcarbinolen die Wirkung der Halogene ausgesprochen bathochrom ist. Die Betrachtung der Halogenwirkung in der Aldehydseite, die nicht einheitlich ist, zeigt jedoch, daß keine eindeutige Regel zu erkennen ist: Tabelle C.

So hat z. B. die Einführung eines Cl-Atoms im 4-Chlorchalkon gegenüber dem unsubstituierten Chalkon eine leichte bathochrome Wirkung auf die Salzfarbe und zwar so, daß die Lösungen von 4-Chlor- und 4′-Chlorchalkon in konz. Schwefelsäure für das Auge denselben gelben Ton zeigen, mit dem einzigen Unterschied, daß die Krystalle des 4′-Chlorchalkons bei Berührung mit konz. Schwefelsäure orangerot werden, bevor sie in Lösung gehen, was bei dem isomeren 4-Chlorchalkon nicht zu beobachten ist. Im allgemeinen wirken jedoch in p-Stellung der Aldehydseite eingeführte Halogene hypsochrom wie die unter Nr. 2 und 3 sowie 4 und 5 angeführten Vergleichspaare zeigen.

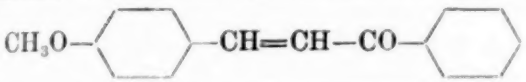
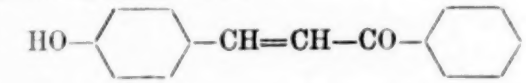
Die beiden durch 4- und 4′- bezeichneten p-Stellungen des Chalkons sind also in optischer Beziehung keineswegs gleichwertig, eine Tatsache, die bei negativierenden Auxo-

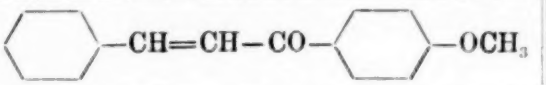
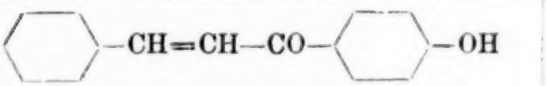
Tabelle C

	Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.		Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.
1.  [1]	schwach grünlich gelb	gelb	6.  [4]	schwach grünlich gelb	gelb [4]
2. 	gelblich	orangestichig gelb	7. 	schwach grünlich gelb	orange
3.  [3]	fast farblos	gelb	8.  [5]	schwach grünlich gelb	rotstichig orange
4.  [2]	gelb	kirschrot			
5.  [3]		rotorange	9.  [3]		rotviolett

[1]) Vgl. auch v. Walther u. Rätze, dies. Journ. [2] **65**, 280 (1902).
[2]) H. Bauer u. E. Breit, Ber. **39**, 1919 (1906).
[3]) Straus u. Blankenhorn, Ann. Chem. **415**, 254 (1918). Vgl. auch die Ansichten von Straus über diesen Gegenstand.
[4]) Beim Betupfen orangerot. Vgl. W. Dilthey, dies. Journ. [2] **101**, 199 (1921).

chromen besonders stark zum Ausdruck kommt, aber auch wie P. Pfeiffer[1]) gezeigt hat, bei positivierenden vorhanden ist und in einer weniger starken bathochromen Wirkung zum Ausdruck kommt, wenn sich das Auxochrom in der Ketonkomponente befindet. Aus der folgenden Tabelle ist dies an den Beispielen mit Hydroxyl- und Methoxygruppen zu entnehmen.

Aldehydseite	H_2SO_4-Konz.
	orange
	orange

Ketonseite	H_2SO_4-Konz.
	orangestichig gelb
	orangegelb

So wird es verständlich, daß das unter Nr. 3 der Tabelle C aufgeführte 4-Chlor-4′-methoxychalkon mit konz. Schwefelsäure eine Salzfarbe zeigt, die mit „Gelb“ nur wenig tiefer ist als die des unsubstituierten Chalkons, während das isomere 4-Methoxy-4′-chlorchalkon rotstichig orange Halochromie zeigt.

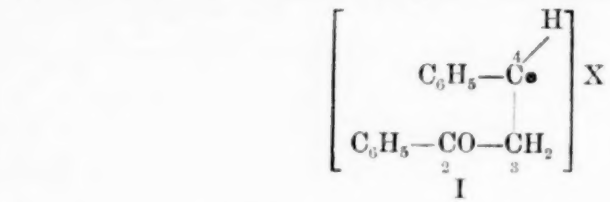
Daß die Wirkung der Halogene schwächer ist, als die der Nitrogruppe, geht auch besonders daraus hervor, daß sie die Eigenfarbe der Chalkone fast gar nicht beeinflussen. So sind z. B. die Chlorchalkone 1 und 6 der Tabelle C nur schwach grünlichgelb und in der Farbe kaum vom Chalkon selbst zu unterscheiden. Dasselbe gilt für die Bromderivate Tabelle A I Nr. 5, sowie A II Nr. 6, obgleich Brom etwas stärker tingiert als Chlor. Erst bei der Salzbildung, also im Ion, erhöht sich die Wirkung des Halogens, so daß sie sinnfällig wird. Die Halogene verhalten sich daher ganz wie die übrigen Auxo-

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 70.

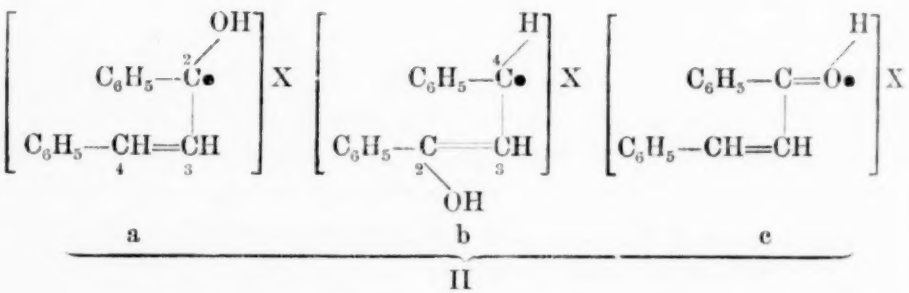
[2]) H. Bauer u. E. Breit, Ber. **39**, 1919 (1906).
[3]) Straus u. Blankenhorn, Ann. Chem. **415**, 254 (1918). Vgl. auch die Ansichten von Straus über diesen Gegenstand.
[4]) Beim Betupfen orangerot. Vgl. W. Dilthey, dies. Journ. [2] **101**, 199 (1921).

chrome bzw. Antiauxochrome, deren Wirkung ganz verschieden ist, je nachdem ob sie sich in einem polaren oder unpolaren (weniger polaren) Molekül befinden. Auf die Tatsache, daß die Salzbildung das entscheidende Moment für die intensive Farbwirkung der Auxochrome sei, wurde bereits im Jahre 1924[1]) hingewiesen, dieser Hinweis wurde 3 Jahre[2]) später wiederholt. Dieselbe Auffassung in ihrem Kernpunkt wenigstens teilt ebenfalls E. Weitz[3]), leider jedoch ohne unsere älteren Arbeiten in dieser Hinsicht zu erwähnen.

Es ist klar, daß durch die Feststellung der verschiedenen optischen Wirkung ein und derselben Gruppe — insbesondere der Nitrogruppe — je nach ihrer Stellung im Chalkonmolekül die Frage der Formulierung der Chalkonsalze erneut aufgeworfen werden könnte. Diese Frage zerfällt in zwei Teile, nämlich 1. wohin geht bei der Salzbildung das Wasserstoffatom der Säure und 2. welches Atom wird Zentralatom des durch Wasserstoffaufnahme entstehenden positiven Ions. Folgende Formeln I und II mögen dies erläutern:



I

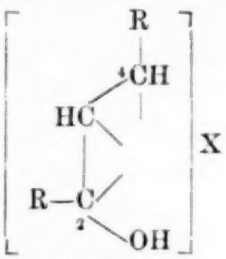


II

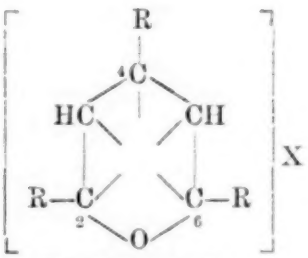
Die Formen I und IIa, b, c unterscheiden sich zunächst dadurch, daß das Säure-H-Atom in I an C-Atom (3) getreten ist (Salzbildung an der Äthylenlücke), dadurch würde C-Atom (4) zwangsläufig heteropolar und Zentrum des positiven Ions.

[1]) W. Dilthey, dies. Journ. [2] **109**, 274 (1925).
[2]) W. Dilthey u. R. Wizinger, dies. Journ. [2] **118**, 328 (1928).
[3]) E. Weitz, Ztschr. f. Elektrochemie **34**, 544 (1928).

Formulierung II ist dadurch gekennzeichnet, daß das Säure-H-Atom von dem Sauerstoff der Carbonylgruppe aufgenommen wird. Sie gestattet drei Formelarten zu konstruieren (a, b u. c), von denen c abzulehnen ist, da für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs keinerlei Beweise vorliegen. Eine Entscheidung zwischen den Formeln I und IIa u. b ist nicht so leicht, sie stellt uns vor die Frage, ob wir die Halochromie der Chalkone in Parallele mit derjenigen der Stilbene (Salzbildung an der Äthylenlücke) oder solcher Ketone auffassen sollen, die keine Äthylenlücke haben (Salzbildung an der CO-Gruppe). Es sei jedoch betont, daß bis heute kein absolut zwingender Grund vorliegt, von der von P. Pfeiffer[1]) begründeten Auffassung — Addition an der CO-Gruppe — abzugehen. Sollte es wahrscheinlich werden, daß in gewissen Fällen nicht C-Atom (2), sondern C-Atom (4) heteropolar wird, so könnte dem durch Formel IIb Rechnung getragen werden, die aus IIa durch Verschiebung des Lückenbindungssystems entsteht. Man betrachtet diese Chalkeniumsalze zweckmäßig gewissermaßen als halbe Pyryleniumsalze[2]),



Chalkeniumsalz



Pyryleniumsalz

bei denen die Frage, welches der C-Atome (2, 4 oder 6) heteropolar wird, für jedes Salz gesondert betrachtet werden muß.

Allerdings gibt es noch eine Möglichkeit als Erklärung für die ganz verschiedene optische Wirkung gewisser Atome oder Gruppen in verschiedenen Stellungen. Wie früher gezeigt wurde[3]), gibt es eine ganze Reihe von Substanzen, deren tiefe Eigenfarbe am besten erklärt wird durch Auftreten eines

---

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl.

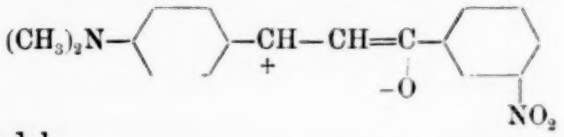
[2]) Die Namensänderung Pyrylium → Pyrylenium wurde von R. Scholl, Ber. **60**, 1685 (1927) angeregt. Vgl. W. Dilthey und Dinklage, Ber. **62**, 1836 (1929).

[3]) W. Dilthey u. R. Wizinger, dies. Journ. [2] **118**, 321 (1928).

intramolekularen Dipols, ebenso wie man Chinhydrone ihrer tiefen Farbe wegen als intermolekulare Dipole auffassen kann.[1] Auch die Chalkone, deren Farbe von fast erreichter Farblosigkeit bis Gelborange reicht, gehören zu solchen Stoffen. Die Herausbildung eines solchen Dipols wäre z. B. in folgender Hinsicht möglich (Formel d und e):

d e

es wäre alsdann die Aldehydseite als die positive, die Ketonseite als die negative Seite zu betrachten. Der Eintritt eines positivierenden Auxochroms in die Aldehydseite würde den polaren Charakter verstärken und demgemäß die Farbe bathochrom beeinflussen, während ein negativierendes Auxochrom, wie z. B. die Nitrogruppe, das Gegenteil bewirken würde. Auf der Ketonseite hingegen müßte folgerichtig der Eintritt einer Nitrogruppe, den negativen Teil verstärkend, bathochrom wirken. Die tiefste Eigenfarbe bei Chalkonen wäre demnach zu erwarten, wenn gleichzeitig auf der Aldehydseite positivierende, auf der Ketonseite negativierende Auxochrome eintreten, da alsdann der intermolekulare Dipol seine stärkste Ausbildung erführe. In der Tat bildet das von Rupe und Wasserzug[2] dargestellte 4-Dimethylamino-3′-nitrochalkon

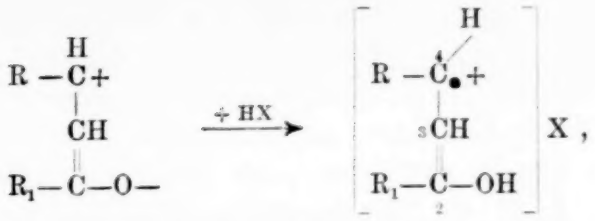


feuerrote Nadeln.

Bei der Halochromie würde die Regel auch stimmen, da alsdann durch reguläre Ionenbildung der intramolekulare Dipol verschwindet und in den normal-salzartigen übergeht. Damit tritt eine derartige Verstärkung ein, daß bathochrome Effekte entstehen. Betrachten wir die Salzbildung z. B. ausgehend von Formel e

[1] W. König, dies. Journ. [2] **112**, 35 (1926); R. Wizinger, Z. angew. Chem. **1926**, 564, **1929**, 668; ferner Habilitationsschrift, Bonn 1927; E. Weitz, a. a. O. (1928); Dan Rădulescu u. F. Bărbulescu, Ztschr. phys. Chem. **5**, 177 (1929).

[2] H. Rupe u. D. Wasserzug, a. a. O.



so bestünde dieselbe in der Aufnahme des positiven Wasserstoffs am negativen Sauerstoff unter Bildung einer unpolaren Hydroxylgruppe. Dabei wird der negative Pol im Chalkon aufgehoben und vom Anion im Chalkeniumsalz übernommen, während der positive Pol an C-Atom 4 insofern verändert wird, als im neuen Ion alle organischen Chromophore auf ein koordinativ ungesättigtes heteropolares C-Atom zur Geltung kommen.[1]) Daß der Eintritt eines positivierenden Auxochroms (OH, OCH_3) in R_1 schwächer bathochrom wirkt als in R, wäre nach der Formel ohne weiteres verständlich, ebenso wie die hypsochrome Wirkung einer Nitrogruppe in R. Nicht so leicht aber läßt sich die kräftig bathochrome Wirkung einer Nitrogruppe (Halogen) in R_1 begreifen, es sei denn, daß man die Erhaltung des intramolekularen Dipols bei der Salzbildung, wenn auch in abgeänderter Form, annimmt. Wie kompliziert diese Verhältnisse vor der Hand noch sind, wurde in dem der Nitrogruppe gewidmeten Kapitel gezeigt.

Schwefel und Selen an Stelle von Sauerstoff

Die Phenthiolgruppe, C_6H_5S—

Im Zusammenhang mit der opischen Wirkung der Phenoxygruppe wurde die Phentiolgruppe untersucht. Sie erscheint in Tabelle A I und II an letzter Stelle, übt also in der 4′-Stellung des Chalkons auf die Salzfarbe eine so starke bathochrome Wirkung aus, daß sie die anderen bisher untersuchten Atome oder Gruppen bei weitem übertrifft. Nun ist ja bekannt, daß ganz allgemein der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel einen bathochromen Effekt auf die Halochromie bewirkt. Überraschend ist jedoch das Ausmaß, in dem dies der Fall ist. 4′-Phenoxychalkon (Tab. A I Nr. 6) liefert mit konz. Schwefel-

[1]) Vgl. W. Dilthey u. R. Wisinger, dies. Journ. [2] **118**, 332 (1928), sowie Straus, Ann. Chem. **458**, 249 (1927) u. a.

säure nur ein nach kurzer Zeit heller werdendes orangestichiges Gelb, die entsprechende Schwefelverbindung Nr. 11 jedoch eine rotorange Farbe. In der Anisaldehydreihe (Tab. A II) sind die Farben: Phenoxyverbindung (Nr. 2) rotstichig orange, Phenthiolverbindung (Nr. 11) violettrot. Der Unterschied ist also recht erheblich. Nach den obengeschilderten Erfahrungen bezüglich der verschiedenen Wirkung ein und derselben Gruppe an verschiedenen Stellen des Chalkonmoleküls ist dieses Resultat zunächst auf die 4′-Stellung zu beschränken. Chalkonderivate mit Phenoxy- oder Phentiolgruppen in der Aldehydseite sind noch nicht dargestellt.

In der Annahme, daß ein Ersatz von Schwefel durch Selen eine weitere Vertiefung der Salzfarbe herbeiführen würde, wurde die Herstellung von Phenselenolchalkonen versucht. Leider bisher vergeblich. Es zeigte sich nämlich bei den Phenyläthern (O, S, Se) eine bemerkenswerte Verschiedenheit in ihrem Verhalten bei der Acylierung. Diphenyloxyd erlaubt zwar die Herstellung von Diacyldiphenyläthern, der Eintritt des zweiten Acyls oder Benzoyls ist jedoch so erheblich erschwert, daß die Monoacylderivate bei weitem leichter zugänglich sind, als die Diderivate. Beim Diphenylsulfid nun kehren sich die Verhältnisse vollständig um (Reis). Hier gelingt die Isolierung der Diacylderivate sehr leicht, während die Monovertreter nur unter Vorsichtsmaßregeln erhalten werden können. Beim Diphenylselenid endlich waren die Schwierigkeiten der Isolierung der Monoderivate bisher unüberwindlich. Um die optische Wirkung kennenzulernen, welche beim Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel oder Selen entsteht, ist man daher auf einen Vergleich der Dichalkone angewiesen. Hier allerdings zeigt es sich, daß Selen, wie angenommen, die stärkste bathochrome Wirkung hat. Bevor jedoch dies erörtert wird, soll das Verhalten der drei Diphenyläther gegenüber Säuren näher betrachtet werden.

Das Verhalten von Diphenyloxyd, Diphenylsulfid und Diphenylselenid gegenüber konzentrierten Säuren

Alle Autoren stimmen darin überein, daß Diphenyloxyd mit konz. Schwefel- oder Überchlorsäure mit oder ohne Verdünnungsmittel für das Auge farblos bleibt, also keine Halo-

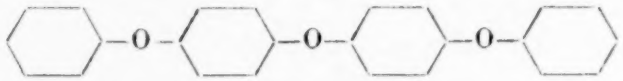
chromie zeigt. Beim Diphenylsulfid oder -selenid fehlen Angaben oder man spricht von violetter Farberscheinung. In der Tat erhält man beim Übergießen auch von sehr sorgfältig gereinigtem Diphenylsulfid mit konz. Schwefelsäure eine violette Farbe, aber man erkennt unschwer, daß dieselbe einer Oxydation ihre Entstehung verdankt. Denn auch das zu wiederholten Malen mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelte und so von eventuellen Verunreinigungen gereinigte Sulfid gibt mit neuer Schwefelsäure übergossen wiederum Violettfärbung, die von der Oberfläche her zunimmt und beim Durchschütteln mit Luft intensiver wird. Die Oxydation wird durch den Sauerstoff der Luft mitbewirkt, denn in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre bleibt die Violettfärbung zunächst ganz weg, dasselbe ist der Fall in Eisessiglösung beim Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure, so daß man das Sulfid gegenüber konz. Säuren als ohne Halochromie bezeichnen darf. Beim Diphenylselenid kann man mit konz. Schwefelsäure auch bei Luftabschluß zunächst keine farblose Stufe beobachten, hier beteiligt sich die Säure an der Oxydation unter Auftreten von Schwefeldioxyd und Blaufärbung, die allerdings nach einiger Zeit wieder einer farblosen Lösung weicht, aus welcher das Selenid aber nicht zurückgewonnen werden kann. In verdünnter Lösung jedoch, z. B. in Eisessig, bewirkt tropfenweiser Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure keine Farbe. Diphenylselenid liefert demnach primär keine Halochromieerscheinung.

In welcher Weise man sich die durch Oxydation auftretende Farbe beim Diphenylsulfid bzw. -selenid erklären kann, sei kurz angedeutet. Da Diphenylsulfon mit konz. Säuren keine Farberscheinung zeigt, kann die Bildung einer SO_2-Gruppierung als Erklärungsmöglichkeit nicht in Frage kommen. Wohl aber ist denkbar, daß, wie bei der Oxydation von Salzen der Phenylendiamine, der Benzidine usw., das Säurewasserstoffatom der Oxydation anheimfällt und sich hier Salze bilden, die, in der Stickstoffruhe, den Ameniumsalzen ganz analog wären.

$[Ar_3N\bullet]x$	$[Ar_2S\bullet]x$ [1])
Triarylameniumsalze	Diarylsulfeniumsalze

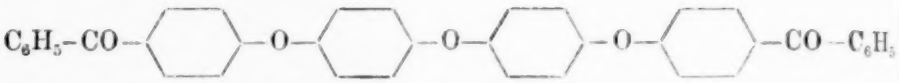
[1]) Eine ganz analoge Formulierung ergibt sich für die Salze des Thianthrens. Vgl. R. Wizinger, a. a. O.

Daß die Äthergruppierung zu keinerlei Farberscheinung mit Säuren Anlaß gibt, zeigt sich übrigens deutlich dadurch, daß der dreifache Sauerstoffäther



mit konz. Schwefelsäure farblos bleibt.

Aber auch in Ketonen ist ein Mehr oder Weniger an Diphenyläther-artig gruppierten Phenoxygliedern auf die Salzfarbe von relativ sehr geringem Einfluß, denn p,p'-Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl)-äther

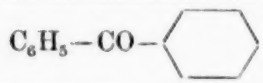


wird mit konz. Schwefelsäure nur gelb.

Die Halochromie der Acylderivate

Aus Gründen, die oben angeführt sind, können Monoacylderivate des Diphenylselenids nicht verglichen werden. Über die Monoacetyl- und Monobenzoylderivate des Diphenyloxyds Diphenylsulfids orientiert die folgende Übersicht.

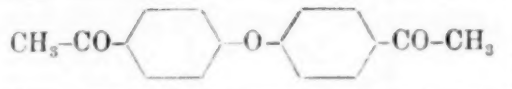
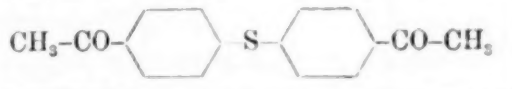
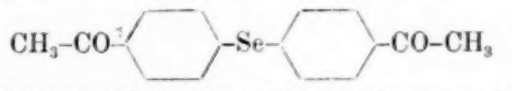
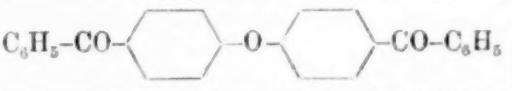
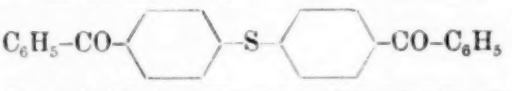
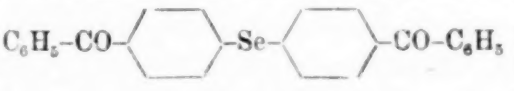
Tabelle Q

	Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.
	farblos	gelb (schwach grünstichig)
	farblos	gelborange (grünstichiger Ablauf)
	farblos	fast farblos
	farblos	gelb
	fast farblos	rotorange (grünstichiger Ablauf)

Man erkennt die deutlich bathochrome Wirkung, die Schwefel ausübt an Stelle von Sauerstoff, sowie die bathochrome Wirkung einer p-ständigen Phenoxy- und Phenthiolgruppe im Benzophenon und Acetophenon.

Bei den Diacylderivaten konnten auch Selenverbindungen verglichen werden:

Tabelle R

	Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.
	farblos	grünlichgelb
	fast farblos	grünstichiggelb (wird rasch braun [1])
	fast farblos	orange
	fast farblos	schwach gelbstichig
	fast farblos	orange (gelbstichiger Ablauf)
	fast farblos	orangerot

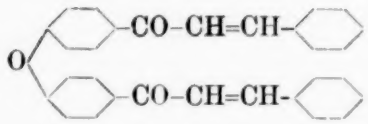
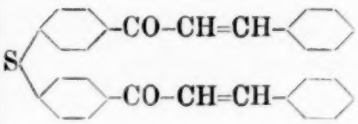
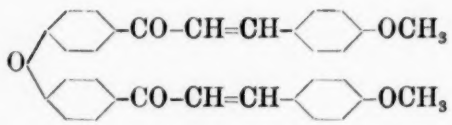
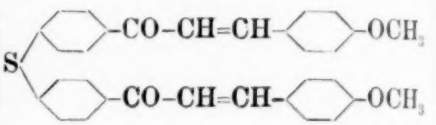
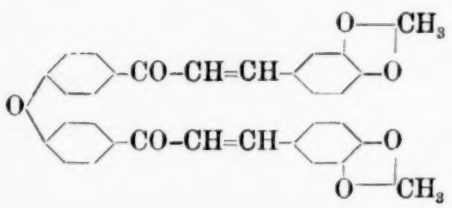
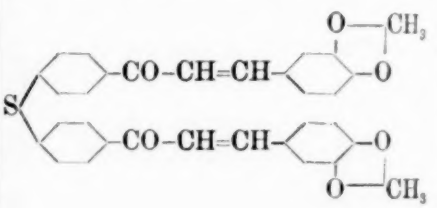
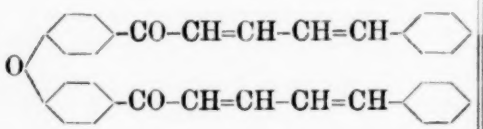
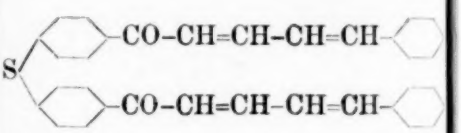
Auch hier erkennt man deutlich den bathochromen Einfluß, den der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel oder Selen ausübt. Es findet sich ebenfalls die schon wiederholt betonte Eigentümlichkeit wieder, daß Mono- und Disubstitutionsprodukte sich in der Salzfarbe nur unbedeutend unterscheiden (vgl. die Tabellen Q und R).

Die Dichalkone

Tabelle S orientiert nun über die Salzfarben der durch je ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Selenatom verbundenen

[1]) Ob die bräunliche Farbe eigentümlich ist, ist zweifelhaft, sie tritt bekanntlich auch beim Acetophenon auf, während Benzophenon fast keine Halochromie zeigt.

Tabelle 8

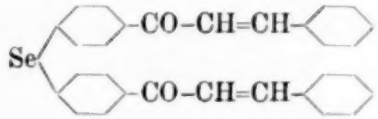
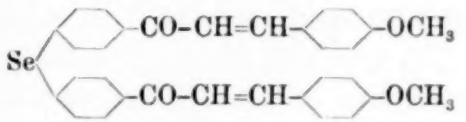
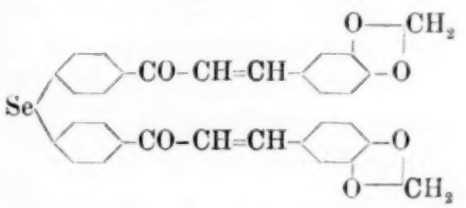
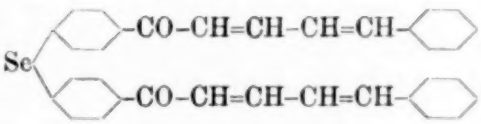
	Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.	
	fast farblos	orangegelb	
	fast farblos	rotstichig orange	
	gelb	violettstichig rot (wird schnell braun)	
	strohgelb	orangestichig rot (Ablauf violettstichig)	

Doppelchalkone, und zwar ergibt sich in der Vertikalreihe der Einfluß in der Aldehydseite, während die Horizontalreihe die Farbänderung aufweist, die beim Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel oder Selen auftritt. Sie ist durchweg leicht bathochrom, wenn auch in einigen Fällen die Farbe wenig geändert erscheint. Der Farbsprung von Sauerstoff zu Schwefel ist aber viel größer, als der von Schwefel zu Selen.

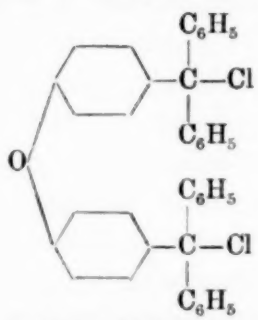
Triarylmethanderivate mit Sauerstoff-, Schwefel- und Selenbrücke

In der genannten Arbeit[1]) wurden Triphenylmethankörper, die sich vom Diphenyläther ableiten, bereits beschrieben und dabei gezeigt, daß die farblosen Halogenide, am besten die Chloride, beim Erhitzen in Lösungsmitteln, z. B. Eisessig, in farbige Form übergehen, die in der Kälte wieder verblaßt und

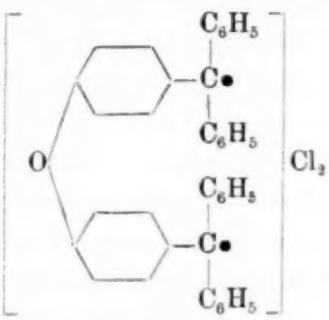
[1]) Dies. Journ. [2] **117**, 347 (1927).

Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.		Eigenfarbe	H_2SO_4-Konz.
farblos	orangerot (orangeroter Ablauf)		fast farblos	orangestichig rot
hellgelb	rotviolett		fast farblos	rotviolett
tiefgelb	rotviolett		schwach gelb	violett (leicht rotstichig)
intensiv gelb	violett		gelb	violett (schwach blaustichig)

daß dieser Farbwechsel recht oft wiederholt werden kann. Da die Erscheinung in allen Punkten analog ist der früher an auxochromfreien, einfachen Triarylcarbinolsalzen beobachteten, wurde ihre theoretische Deutung, wie bei jenen, in den Übergang eines unpolaren Chlormethans in ein polares Carbeniumsalz entsprechend folgender Formel angenommen:

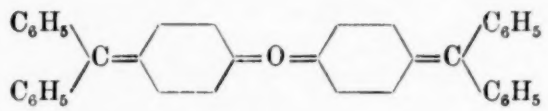


unpolares Chlormethan, farblos



orangerotes Carbeniumsalz

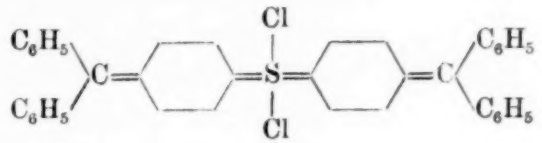
Es wurde zwar auch in Erwägung gezogen, den Übergang von Farblos zu Farbig entsprechend den alten Anschauungen unter Mitwirkung des Brückensauerstoffatoms durch eine chinoide Umlagerung zu formulieren, wobei dieses O-Atom, wenn nur ein Chlor an der Umlagerung beteiligt ist, in den vierwertigen, wenn aber beide Chloratome wandern, in den sechswertigen Zustand übergehen muß. Ganz abgesehen davon, daß bisher keinerlei Beweise für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs vorliegen, würde man mit solcher Annahme in einen Zustand zurückfallen, den Alfred Werner vor einem Menschenalter mit Erfolg bekämpft hat. Es gelang uns damals, einen Wahrscheinlichkeitsbeweis gegen die Valenzerhöhung des Sauerstoffs und damit gegen die chinoide Umlagerung zu erbringen. Wenn man nämlich dem obengenannten Dichlorid mittels Metallen die Halogenatome entzieht, so entsteht eine Verbindung, die, wenn sie ein Chinon mit vierwertigem Sauerstoff wäre, eine



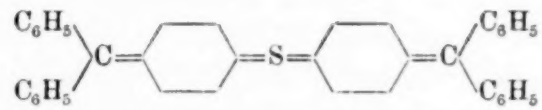
gewisse Beständigkeit, besonders gegenüber Luft, aufweisen müßte. Der durch Herausnahme der Halogene entstehende Körper erwies sich aber als so unbeständig, besonders gegen Sauerstoff, daß man ihn nur als Radikal ansprechen konnte. Er mußte also ohne Mitwirkung des Brückensauerstoffs entstanden sein. Demgegenüber könnte nun eingewandt werden, daß bei der anerkannt geringen Neigung des Sauerstoffs, in den vierwertigen Zustand überzugehen, dieser Schluß noch weiter gestützt werden müsse.

Mit diesem Ziel wurde nun das Brückensauerstoffatom durch Schwefel ersetzt. Schwefel geht mit oxydierenden Elementen (O, Cl) leicht in vier- oder sechswertigen Zustand über unter Bildung recht beständiger Verbindungen. Hier mußte sich also eine definitive Entscheidung erbringen lassen. Ohne besondere Schwierigkeit erhält man nun aus Dibenzoyldiphenylsulfid mit Phenylmagnesiumbromid und nachheriger Behandlung mit Chlorwasserstoff das der voranstehenden Sauerstoffverbindung ganz analoge Thiodichlorid. Dieses ist ebenso wie jenes in festem Zustande sowie in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur

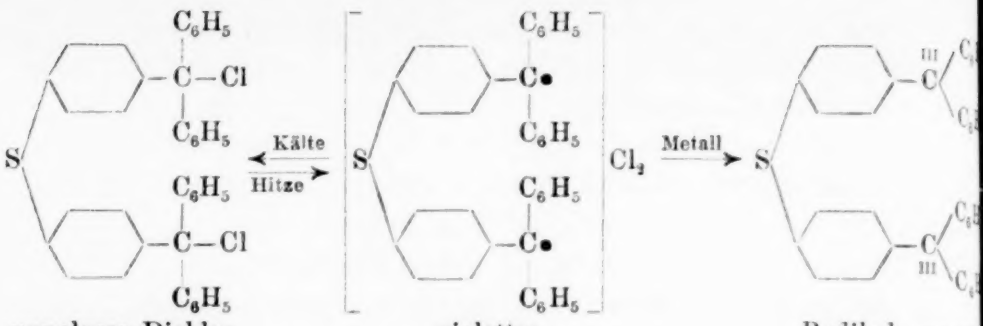
farblos und nimmt in der Hitze, z. B. in Eisessig, violette Farbe an, die beim Abkühlen wieder zurückgeht usf. Das Farbsalz ist recht beständig, wird aber augenblicklich farblos, wenn man der heißen Lösung eine zur Bindung der Chloratome ausreichende Menge Natrium- oder Kaliumacetat hinzusetzt, wie denn auch die Farbe beim Erhitzen ausbleibt, wenn der Zusatz von Natriumacetat in der kalten Lösung schon vor dem Erwärmen geschehen war. Es ist hierdurch nachgewiesen, daß nur ein Funktionswechsel des Halogens den Farbwechsel bedingt. Wenn man diesen nun durch folgende Formulierung



des farbigen Salzes zum Ausdruck bringen wollte, so würde eine solche Formel mit sechswertigem Schwefel valenztheoretisch keinerlei Bedenken haben. Es würde ferner ganz natürlich erscheinen, wenn unter Wegnahme der Halogene mittels Silbers, also durch Reduktion, die Verbindung mit vierwertigem Schwefel entstünde. Ein solcher Körper müßte gewiß ganz



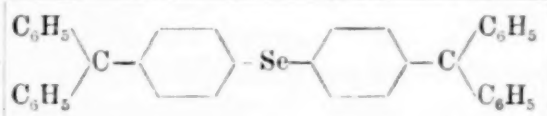
beständig sein und keinerlei Radikaleigenschaften zeigen. In Wirklichkeit verhält er sich aber durchaus wie ein Radikal und zwar noch dazu, wie ein sehr unbeständiges. Es gelang nicht, ihn in fester Form zu fassen und bei Berührung mit Luft wurde seine in der Kälte orangegelbe, in der Hitze dunkelorange Toluollösung zusehends blasser und schließlich ganz farblos. Die experimentellen Ergebnisse liegen also bei dem Sulfid durchaus analog denjenigen des Oxyds. Es darf also auch das Schwefelatom weder bei der Salzbildung, noch bei der durch Herausnahme der Halogene entstehenden radikalartigen Verbindung als direkt beteiligt angenommen werden. Die Übergänge werden vielmehr am zutreffendsten im Sinne folgender Formeln wiedergegeben:



unpolares Dichlormethan, farblos — violettes Carbeniumsalz — Radikal, orange

Um eine weitere Sicherstellung dieses Resultates zu erzielen, wurde nun auch noch die Verbindung hergestellt, welche an Stelle von Sauerstoff bzw. Schwefel ein Selenatom enthält. Selen geht, wie Schwefel, leicht in vier- und sechswertigen Zustand über. Die Überlegungen, welche für Schwefel gelten, kommen daher auch für Selen in Betracht. Die entsprechende Dichlorverbindung, die aus Dibenzoyldiphenylselenid mit Phenylmagnesiumbromid erhalten wurde, zeigte sich den Sauerstoff- und Schwefelvertretern als durchaus analog, gab also bei niedriger Temperatur farblose, bei höherer blaue Lösungen, ebenso wie die durch Entfernung der Chloratome durch Metalle entstehende in der Kälte gelbrote, in der Hitze (Toluol) bordeauxrote Verbindung durchaus Radikalcharakter aufwies, insbesondere also leicht in eine farblose Verbindung überging. Das Selenatom spielt daher ebensowenig wie Schwefel und Sauerstoff beim Farbigwerden eine entscheidende Rolle, die den Halogenen zufällt, und darf daher nicht bei der Formulierung (Valenzerhöhung usw.) herangezogen werden. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß diese Atome einen indirekten Einfluß haben, der besonders bei der Farbnuance zum Ausdruck kommt und in der Richtung $O \rightarrow S \rightarrow Se$ sowohl bei den Salzen als auch bei den Radikalen bathochrom ist. Dabei ist aber deutlich zu sehen, daß die Salzfarben anderer Art und Natur sind als die Farben der Radikale. Es besteht auch zwischen der Farbe des Ions und des Radikals ein und derselben Verbindung ein schon mit dem bloßen Auge deutlich erkennbarer Unterschied. Wie bei den voranstehenden Chalkonen bedingt der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel einen größeren bathochromen Farbsprung als derjenige von Schwefel durch Selen.

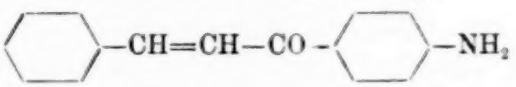
Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Farben von Radikal und Ion.

Farbe des Radikals in Toluol			Farbe des Ions in Eisessig + H_2SO_4 oder $HClO_4$
tiefgelb			orangerot
Kälte orangegelb	Hitze dunkelorange		violett
Kälte gelbrot	Hitze bordeauxrot		blau

In konz. Schwefelsäure löst sich das Oxyd orangerot, das Sulfid rotviolett, in dünnen Schichten blaustichig, das Selenid grünblau. Der Farbenunterschied zwischen Radikal und Ion ist deutlich in die Augen fallend.

Versuche

4'-Aminochalkon (N.),



Scholz[1]) hat gefunden, daß p-Aminoacetophenon mit Aldehyden in neutraler, alkoholischer Lösung Kondensationen an der Aminogruppe zu Schiffschen Basen, in alkalischer Lösung jedoch Anlaß zur Bildung von Dialkylidenverbindungen gegeben ist, indem sowohl Amino- als auch CH_3-Gruppe in Reaktion treten. Diese Diarylidenverbindungen wurden durch Säuren an der Stickstoffverbindungsstelle gesprengt, was zu den freien Aminochalkonen führt. Die Bildung der Stickstoffkondensationsprodukte kann durch Arbeiten in saurem Medium vermieden werden. Man löst zu diesem Zweck je 1 Mol.

[1]) Scholtz, Ber. 37, 392 (1904).

p-Aminoacetophenon und Benzaldehyd in möglichst wenig Alkohol und sättigt die Lösung unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff. Es scheidet sich ziemlich bald das

Hydrochlorid als gelbes Pulver aus, welches durch Umlösen aus verdünnter Salzsäure in schönen gelblichen Blättchen erhalten wird.

0,0916 g gaben 0,0508 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ONCl$:		Gefunden:
Cl	13,66	13,72 %

Die Base erhält man aus dem salzsauren Salz, indem man dessen warme alkoholische Lösung mit wäßrigem Ammoniak versetzt. Man erhält gelbe Blättchen, die sich in Wasser wenig, in Alkohol und Benzol leicht mit gelber Farbe lösen. In Ligroin sind sie schwer löslich und zwar in der Hitze farblos, scheiden sich daraus jedoch wieder in derben, gelben Nadeln ab, Schmp. 108°. In Mischprobe mit p-Aminoacetophenon, das bei 106—107° schmilzt, liegt bei 83—89°. In konz. Schwefelsäure löst sich das Amin grünlichgelb, beim Zusatz von Wasser tritt Umschlag nach nahezu farblos ein.

0,1053 g gaben 0,3096 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.
0,10 g gaben 5,6 ccm N bei 28° und 758 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON$:		Gefunden:
C	80,71	80,21 %
H	5,8	5,98 „
N	6,27	6,34 „

Perchlorat. Aus der alkoholischen Lösung der Base mit 70 prozent. Überchlorsäure. Feine, fast farblose Krystalle, die sich gegen 196° zersetzen.

0,1085 g gaben 0,0469 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5NCl$:		Gefunden:
Cl	10,96	10,7 %

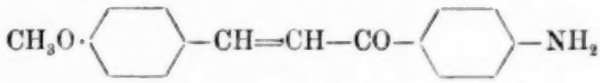
Acetylderivat. Dieses wurde, um zu zeigen, daß die Aminogruppe wirklich frei vorhanden ist, in üblicher Weise dargestellt und aus Alkohol in blaßgelben Blättchen erhalten, die bei 161° schmelzen.

0,1099 g gaben 0,3103 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
C	76,98	77,03 %
H	5,7	5,85 „

In konz. Schwefelsäure verhält sich das Acetylderivat wie das Amin.

4-Methoxy-4′-aminochalkon (N.),



Die Kondensation von p-Aminoacetophenon mit Anisaldehyd wurde in derselben Weise vorgenommen, wie mit Benzaldehyd. Man erhält das salzsaure Salz als gelbes Pulver.

0,1064 g gaben 0,0533 g AgCl.

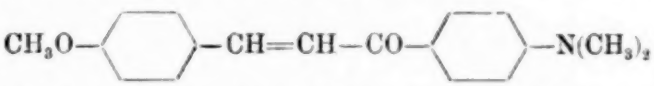
Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	12,24	12,39 %

Da es trotz mehrfacher Versuche nicht gelang die Base in reinem Zustande zu gewinnen, wurde ihr Acetylderivat bereitet, in dem die mit Ammoniak erhaltene Rohbase mit Acetanhydrid und Natriumacetat gekocht wurde. Die acetylierte Base krystallisiert aus Alkohol in blaßgelben Blättchen vom Schmp. 198°. Ihre Salzfarbe mit konz. Schwefelsäure ist dieselbe wie die, welche das salzsaure Salz mit konz. Schwefelsäure gibt, da wohl Entacetylierung eintritt.

0,1096 g gaben 0,2933 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	73,19	73,01 %
H	5,81	5,87 „

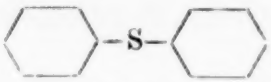
4-Methoxy-4′-dimethylaminochalkon (N.),



Anisaldehyd und p-Dimethylaminoacetophenon werden in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat kondensiert. Man erhält gelbe Krystalle (aus Alkohol), die bei 132° schmelzen. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, beim Verdünnen mit Wasser wird sie fast farblos.

5,179 mg gaben 0,226 ccm N bei 19° und 754 mm.

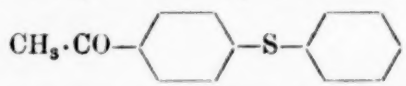
Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	4,98	5,06 %

Diphenylsulfid, 

Dieser Körper kann nach verschiedenen Methoden leicht erhalten werden. Bei richtiger Handhabung liefert das Verfahren von C. Graebe und W. Mann[1]), welches in der Einwirkung von Natriumsulfid auf eine Phenyldiazoniumsalzlösung besteht, gute Ausbeuten. Da hierbei jedoch manchmal explosionsartige Reaktionsgeschwindigkeit, die mit Verharzungen einhergeht, auftritt, darf der Umweg über das Diphenylsulfon[2]), welches durch Erhitzen mit Schwefel in Diphenylsulfid übergeführt wird, als der sicherere Weg bezeichnet werden.

In bequemer Weise läßt sich Diphenylsulfid auch aus Benzol und Schwefel mittels Aluminiumchlorid darstellen. Die Befreiung von Schwefel geschieht durch Destillation über Ullmannkupfer. Das Produkt bildet eine schwach gelbliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die bei 157—158° (16 mm) siedet. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, sofern die Probe bei Gegenwart von Luft (Sauerstoff) ausgeführt wird und man bemerkt, daß die Farbe von der Oberfläche her erscheint und zunimmt. Schließt man den Sauerstoff vollständig aus, indem man in einer Stickstoffatmosphäre arbeitet, so bleibt das Sulfid mit Schwefelsäure eine Zeitlang vollständig farblos, erst allmählich tritt auch hier Farbe auf. Dieses Farbigwerden beruht auf einer Oxydation durch Luft bzw. H_2SO_4, da die Farbe immer wieder auftritt, auch bei andauernd mit Sauerstoff behandeltem ganz reinem Produkt.

4-Acetyl-diphenylsulfid (R.),



In einer Lösung von 10 g Phenylsulfid in Schwefelkohlenstoff, die mit 10 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt war, läßt man in der Kälte während 12 Stunden, also ganz langsam, 6 g Acetylchlorid zutropfen. Nach Aufhören der HCl-Entwicklung wird noch 2 Stunden auf etwa 60° erwärmt, dann der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und die Reaktions-

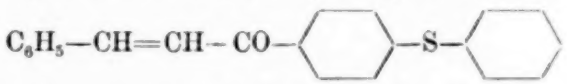
[1]) Ber. **15**, 1683 (1882).
[2]) Ber. **27**, 1761 (1894).

masse mit Eis und Salzsäure versetzt. Das einmal mit Benzol aufgenommene, ölige Rohprodukt, wurde mehrmals mit Ligroin und Tierkohle ausgekocht. Die nach Abdestillieren des Ligroins hinterbleibende noch gelbe Masse wird nun aus Petroläther mit Tierkohle umgelöst, wobei von etwa sich abscheidendem, dickem Öl abgegossen wird. Nach Wiederholung dieser Operation erhält man das Acetyldiphenylsulfid in farblosen Nädelchen vom Schmp. 65° bei einer Ausbeute von etwa 5 g. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure gelborange mit grünlichem Ablauf.

0,141 g gaben 0,3797 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.
0,1350 g „ 0,1369 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}OS$ (M = 228):		Gefunden:
C	73,64	73,47 %
H	5,3	5,44 „
S	14,0	13,93 „

4-(Benzalacetyl)-diphenylsulfid (R.),



1 Mol p-Acetyldiphenylsulfid wurde in der ausreichenden Menge Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 1 Mol Benzaldehyd mit frisch bereitetem Natriummethylat im Überschuß versetzt. Am nächsten Tag hat das Kondensationsprodukt abgeschieden, welches nach Umlösen aus Ligroin in schwach grüngelblichen Krystallen vom Schmp. 95° erhalten wurde. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot mit orangem Ablauf.

0,1464 g gaben 0,4286 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}OS$ (M = 316):		Gefunden:
C	79,7	79,87 %
H	5,1	5,29 „

Dibromderivat, $C_6H_5.S.C_6H_4.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$

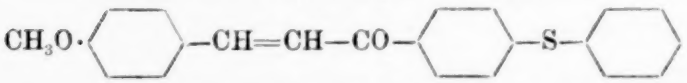
1,6 g p-(Benzalacetyl)-diphenylsulfid werden in Chloroformlösung mit 0,8 g Brom versetzt. Die Bromfarbe verschwindet alsbald, da jedoch nichts ausfiel, wurde nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad das Chloroform im Vakuum abgedunstet und der Rückstand mehrmals aus Ligroin und Tierkohle um-

gelöst. Man erhält so farblose Nadeln (Reinausbeute 1 g), die bei 146—147° klar schmelzen. Die gelbe Schmelze bräunt sich bei weiterer Temperaturerhöhung bis gegen 152° Zersetzung eintritt.

0,1466 g gaben 0,1153 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{16}OSBr_2$ (M = 476):		Gefunden:
Br	33,6	33,47 %

4-Anisalacetyl-diphenylsulfid,

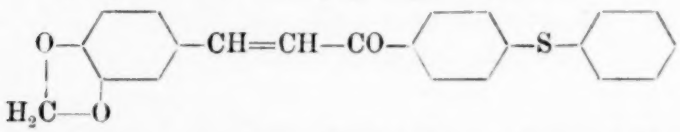


Die Darstellung dieses Chalkons geschah analog derjenigen der Benzalverbindung. Nach Umlösen aus Ligroin wurden schwach gelbe Krystalle vom Schmp. 110° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure violettstichig rot lösen.

0,1571 g gaben 0,4392 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2S$ (M = 346):		Gefunden:
C	76,3	76,27 %
H	5,2	5,41 „

4-(Piperonal-acetyl)-diphenylsulfid,

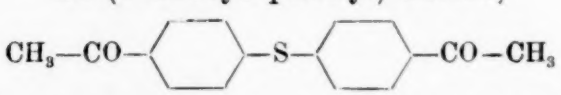


Entsprechend der Benzalverbindung dargestellt, erhält man die Verbindung aus Ligroin in kleinen, schwach gelben Nädelchen vom Schmp. 94—95°. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

0,1466 g gaben 0,393 g CO_2 und 0,062 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3S$ (M = 360):		Gefunden:
C	73,3	73,13 %
H	4,4	4,73 „

Di-(4-acetyl-phenyl)-sulfid,



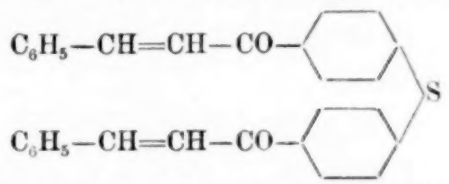
10 g Diphenylsulfid, 20 g Acetylchlorid werden in Schwefelkohlenstoff anfangs unter Kühlung nach und nach mit 70 g

Aluminiumchlorid versetzt. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung (Dauer der Reaktion etwa 12 Stunden) wurde noch kurz auf 60° erwärmt. Der nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und Zersetzung mit Eis und Salzsäure verbleibende teigige Rückstand wurde nach Abpressen auf Ton zweimal aus Ligroin unter Tierkohlezusatz umgelöst. Man erhält so fast farblose, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 90—91°. Die Ausbeute an ganz reinem Produkt betrug 5 g. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Stehen nachdunkelt.

0,1302 g gaben 0,3385 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
0,1624 g „ 0,1420 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2S$ (M = 270):		Gefunden:
C	71,1	70,93 %
H	5,2	5,39 „
S	11,85	12,01 „

Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfid,



Die Kondensation von Di-p-acetylphenylsulfid mit Benzaldehyd geschah in methylalkoholischer Lösung mit frisch bereitetem Natriummethylat. Das gelbe Rohprodukt fiel sehr bald in quantitativer Ausbeute aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhielt man ganz schwach gelbliche, bei 150—151° schmelzende Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit orange Ablauf lösen.

0,139 g gaben 0,4097 g CO_2 und 0,0627 g H_2O.

Berechnet $C_{30}H_{22}O_2S$ (M = 446):		Gefunden:
C	80,7	80,41 %
H	4,9	5,05 „

Tetrabromderivat des Di-(4-benzalacetyl-phenyl)-sulfids,

$C_6H_5.CHBr—CHBr—CO.C_6H_4.O.C_6H_4.CO.CHBr—CHBr.C_6H_5$

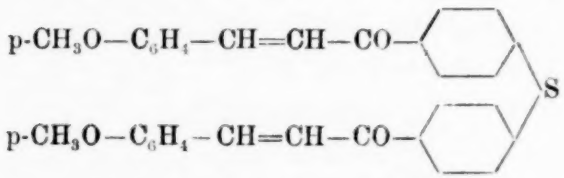
Die Addition von Brom an die Substanz erfolgte in Chloroformlösung. Da das Bromid nicht ausfiel, mußte das Chloro-

form im Vakuum abgedunstet und der Rückstand mehrmals aus Benzol umgelöst werden. Man erhitzt so farblose Krystalle, die sich gegen 220° zersetzten, ohne jedoch einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

0,1088 g gaben 0,1036 g AgBr.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_2SBr_4$ (M = 766):		Gefunden:
Br	41,7	40,56 %

Di-(4-anisalacetyl-phenyl)-sulfid,

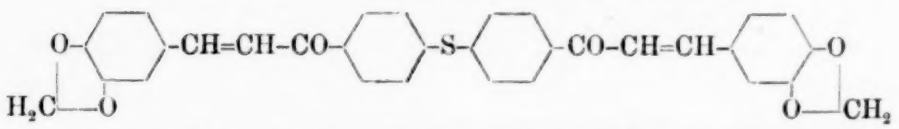


Ganz entsprechend der Benzalverbindung wird dieses Anisaldehyd-Kondensationsprodukt erhalten. Es bildet aus Ligroin umgelöst blaßgelbe Krystalle, die bei 178—179° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure rotviolett lösen.

0,1316 g gaben 0,3643 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_4S$ (M = 506):		Gefunden:
C	75,85	75,52 %
H	5,2	5,32 „

Di-(4-piperonalacetyl-phenyl)-sulfid,

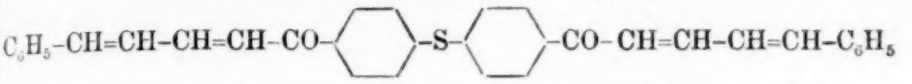


Die Kondensation von Piperonal und Diacetylphenylsulfid mit Natriummethylat erfolgt sehr leicht und quantitativ. Das Rohprodukt wird durch Umlösen aus Ligroin und Benzol gereinigt und bildet dann schwach gelbe Prismen, die bei 150° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure rotviolett mit violettem Ablauf lösen.

0,1296 g gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{22}O_6S$ (M = 534):		Gefunden:
C	71,0	71,61 %
H	4,1	4,21 „

Di-(4-cinnamalacetyl-phenyl)-sulfid,



Diacetylphenylsulfid wurde, wie beschrieben, mit Zimtaldehyd kondensiert. Das Produkt bildet nach dem Umlösen aus Benzol gelbe Prismen, die bei 176° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure violett lösen.

0,1487 g gaben 0,4474 g CO_2 und 0,0733 g H_2O.

Berechnet für $C_{34}H_{26}O_2S$ (M = 498):		Gefunden:
C	81,9	82,08 %
H	5,2	5,51 „

4-Benzoyl-diphenylsulfid,

Die Lösung von 20 g Diphenylsulfid (1 Mol) in Schwefelkohlenstoff wird mit 20 g Aluminiumchlorid ($1^1/_2$ Mol) versetzt und unter Eiskühlung ganz allmählich 14 g Benzoylchlorid (1 Mol) hinzugegeben. Dieses läßt man am besten aus einem Tropftrichter über Nacht zutropfen. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Nach Zersetzen der Aluminiumchloriddoppelverbindung mit Eis und Salzsäure und Umlösen des Rohproduktes aus Petroläther erhält man farblose Nädelchen vom Schmp. 71—72°. Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotorange mit grünstichigem Ablauf.

0,135 g gaben 0,3898 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.
0,1342 g „ 0,1078 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{14}OS$ (M = 290):		Gefunden:
C	78,6	78,77 %
H	4,8	5,1 „
S	11,0	11,03 „

Oxim des 4-Benzoyl-diphenylsulfids

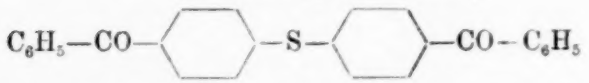
2,9 g obigen Benzoylderivats wurden in alkoholischer Lösung mit 1 g Hydroxylaminhydrochlorid und einer alkoholischen Aufschlämmung von 1,4 g Bariumcarbonat 5 Stunden rückfließend gekocht. Aus dem eingeengten heißen Filtrat kry-

stallisierte das Oxim aus. Es wurde aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umgelöst und in großen farblosen Prismen vom Schmp. 150° erhalten, die sich beim Aufbewahren langsam zersetzen.

0,1428 g gaben 5,5 ccm N bei 19,5° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}ONS$ (M = 305):		Gefunden:
N	4,59	4,44 %

Di-(4-benzoyl)-sulfid,



9,3 g Diphenylsulfid (1 Mol), 16 g Benzoylchlorid ($2^1/_4$ Mol) in 120 g Schwefelkohlenstoff werden nach und nach mit 72 g ($3^1/_2$ Mol) Aluminiumchlorid versetzt. Am nächsten Tage wurde durch kurzes Erwärmen die Salzsäureentwicklung beendet und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach wiederholtem Umlösen aus Benzol und Petroläther wurden fast farblose Krystalle vom Schmp. 169° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure rotorange (mit gelbstichigem Ablauf) lösen. Die Ausbeute betrug 50—60% der Theorie.

0,1201 g gaben 0,3492 g CO_2 und 0,053 g H_2O.
0,108 g „ 0,065 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2S$ (M = 394):		Gefunden:
C	79,2	79,32 %
H	4,6	4,94 „
S	8,13	8,27 „

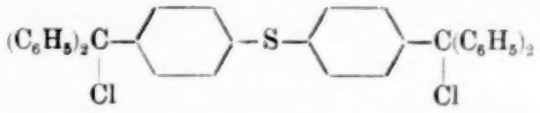
Dioxim des Di-(4-benzoyl-diphenyl)-sulfids

Die Darstellung dieses Oxims geschah entsprechend derjenigen des vorher beschriebenen Oxims mit Bariumcarbonat in alkoholischer Aufschlämmung. Gekocht wurden 8 Stunden. Die abfiltrierte, heiße alkoholische Lösung wurde mit Wasser gefällt und das Oxim mehrmals aus Methylalkohol umgelöst. So wurden farblose, warzenförmige Krystalle erhalten, die gegen 203° schmolzen und sich beim Aufbewahren langsam zersetzten.

0,1433 g gaben 8,1 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O_2N_2S$ (M = 424):		Gefunden:
N	6,6	6,46 %

4,4'-Di-(chlordiphenylmethyl)-diphenylsulfid,

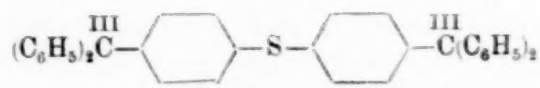


Zu einer aus 100 g Brombenzol, 7 g Magnesium und 350 ccm absolutem Äther bereitete Grignardlösung gibt man langsam eine Benzollösung von 40 g Dibenzoyldiphenylsulfid. Nach Einengen der Mischung bis auf etwa 200 ccm wurde noch 5 Stunden rückfließend gekocht und nach Stehen über Nacht das Benzol soweit wie möglich abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde alsdann mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum in Essigsäureanhydrid aufgenommen. Nach dem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in diese Lösung fiel alsbald das Chlorid aus, welches aus Eisessig umgelöst in fast farblosen Krystallen erhalten wurde. Die Ausbeute an reinem Chlorid betrug 20 g. Da das Produkt in heißem Eisessig mit violettroter Farbe löslich ist, die beim Erkalten zurückgeht, bei Wiedererhitzen wieder auftritt usf., haben die aus Eisessig umgelösten Krystalle einen leichten rötlichen Anflug. Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei 162—163° bei langsamem Erhitzen, bei raschem Erhitzen kann er bis 175° getrieben werden, dies rührt vermutlich davon her, daß sich die Substanz beim Schmelzen violett färbt und dann Zersetzung erleidet.

0,1265 g gaben 0,3586 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.
0,2010 g „ 0,1016 g AgCl (Carius).

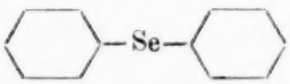
Berechnet für $C_{38}H_{28}SCl_2$:		Gefunden:
C	77,7	77,3 %
H	4,8	4,7 „
Cl	12,1	12,5 „

Di-(triphenylmethyl)-sulfid (Sch.)



4 g des voranstehend beschriebenen Dichlorids wurden in 70 ccm trockenem Toluol gelöst und in der von Schmidlin angegebenen Apparatur mit 4 g fein verteiltem Silber versetzt.

Dann wurde die Luft im Apparat durch sauerstofffreien Stickstoff verdrängt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich alsbald immer dunkler und als keine Veränderung mehr sichtbar war — was nach wenigen Minuten der Fall ist —, wurde unter Luftabschluß filtriert. Es zeigte sich, daß der farbige Körper durchaus Radikaleigenschaften hatte. Er besitzt eine große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und geht leicht in einen farblosen Körper über. Die Farbe des Radikals ist in kaltem Toluol orangegelb, in der Hitze wird sie allmählich dunkel orange. Da es sich also nicht um einen chinon-, sondern einen radikalartigen Körper handelt, haben wir ihn ebenso wie das entsprechende, weiter unten erwähnte, selenhaltige Radikal mit Rücksicht auf die Arbeiten von Wittig[1], welcher sich speziell mit radikalartigen Verbindungen befaßt, nicht weiter untersucht.

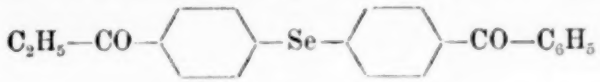
Diphenylselenid (Sch.), 

Diesen Körper bereitet man wohl am besten nach der Methode von F. Krafft und R. E. Leyons[2], indem man Diphenylsulfon mit metallischem Selen bis zur kräftigen Entwicklung von Schwefeldioxyd erhitzt, wozu eine Temperatur von gegen 300° nötig ist. Nach wiederholter Vakuumdestillation über feinverteiltem Kupfer wurde das Diphenylselenid; entsprechend den Angaben der genannten Forscher, als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 14 mm 164—165° war. Die Ausbeute betrug gegen 60% der Theorie. In konz. Schwefelsäure färbt sich Diphenylselenid violettblau; Zutritt von Luftsauerstoff ist für das Auftreten der Farbe nicht erforderlich. Trotzdem ist die Farbe eine Folge von Oxydationswirkung der Schwefelsäure, die hierbei selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Nach einiger Zeit verschwindet die violettblaue Farbe und alles Selenid geht in braungelbe Lösung, aus welcher es beim Eingießen in Wasser nicht unverändert regeneriert werden kann.

---

[1] Vgl. z. B. G. Wittig u. M. Leo, Ber. **61**, 855 (1928).
[2] F. Krafft u. R. E. Leyons, Ber. **27**, 1761 (1894).

4,4'-Di-benzoyl-di-phenylselenid (Sch.),

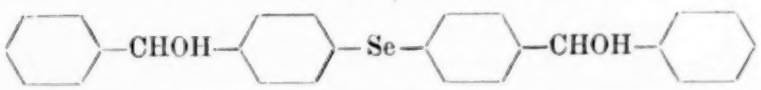


Die Darstellung dieses Körpers erfolgt aus Diphenylselenid, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid, wobei man die beiden letztgenannten im Überschuß zur Anwendung bringt. Der Eingriff der beiden Benzoylreste findet relativ leicht statt, so daß es ohne große Vorsichtsmaßregeln gelingt, aus 25 g angewandtem Diphenylselenid 28 g ganz reines, aus Benzol oder Toluol umkrystallisiertes, bei 159—160° schmelzendes Dibenzoyldiphenylselenid zu erhalten. Das reine Präparat ist farblos, löst sich aber in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0,2301 g gaben 0,597 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
0,2873 g „ 0,0495 g Se.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2Se$:		Gefunden:
C	70,7	70,76 %
H	4,1	4,49 „
Se	17,95	17,28 „

Di-benzhydrolyl-selenid (Sch.),

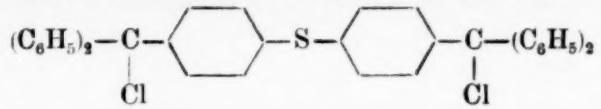


Zu einer Lösung von 20 g Ätznatron in 200 ccm Methylalkohol gibt man 6 g Dibenzoyldiphenylselenid und 20 g Zinkstaub und kocht 6 Stunden. Danach wurde vom Zink abgegossen und mit Wasser gefällt. Schließlich wurde das Produkt aus wenig Methylalkohol umgelöst und so in farblosen, bei 113—114° schmelzenden Krystallen erhalten, welche mit konz. Schwefelsäure dunkelblaue Halochromie zeigen. Die Ausbeute an reinem Hydrol betrug 3,5 g, das sind fast 75 % der Theorie.

0,3169 g gaben 0,8178 g CO_2 und 0,1481 g H_2O.
0,3061 g „ 0,7888 g CO_2 „ 0,1451 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2Se$:		Gefunden:	
C	70,1	70,38	70,2 %
H	5,0	5,48	5,3 „

4,4'-Di-(diphenyl-chlor-methyl)-diphenylselenid (Sch.),



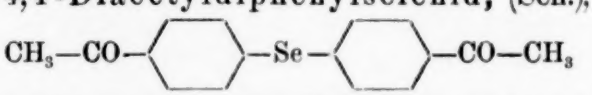
Von einer aus 25 g Brombenzol, 3,5 g Magnesiumspänen in 180 ccm absolutem Äther hergestellten Grignardlösung wurde der Äther abgetrieben und gleichzeitig eine Lösung von 15 g Dibenzoyldiphenylselenid in 150 ccm trockenem Toluol aus einem Tropftrichter hinzugegeben. Die Toluollösung wurde alsdann noch 15 Stunden rückfließend gekocht und schließlich auch das Toluol durch Destillation zum größten Teil beseitigt. Da nach der Zersetzung mit Wasser eine Isolierung des Carbinols aus dem öligen Rückstande nicht gelang, wurde letzteres nach Trocknen in Essigsäureanhydrid gelöst und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Chlorid ausgefällt. Dieses kann aus Eisessig umgelöst werden und bildet dann farblose Krystalle, die bei 152° unter Dunkelfärbung und teilweiser Zersetzung schmelzen. Das Chlorid löst sich in heißem Eisessig mit dunkelblauer Farbe, welche beim Erkalten wieder verblaßt, beim Erhitzen wieder auftritt usf. Versetzt man die farblose Eisessiglösung mit konz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure, so wird sie augenblicklich blau. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau.

Die Halogenbestimmung geschah nach Carius. In der vom Chlorsilber abfiltrierten Flüssigkeit wurde daraufhin das überschüssige Silber durch Salzsäure abgeschieden und aus der Mutterlauge das Selen durch Hydrazinsulfat ausgefällt.

0,1285 g gaben 0,3381 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.
0,2881 g „ 0,1278 g AgCl und 0,0349 g Se.

Berechnet für $C_{38}H_{28}SeCl_2$ (M = 634,1):		Gefunden:
C	71,9	71,74 %
H	4,46	4,6 „
Cl	11,18	10,93 „
Se	12,5	12,09 „

4,4'-Diacetyldiphenylselenid, (Sch.),



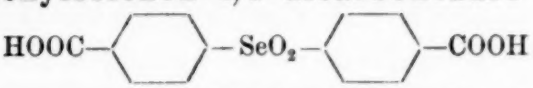
Die Acetylierung des Selendiphenyls wurde nach Friedel und Crafts in Schwefelkohlenstoff vorgenommen, indem Alu-

miniumchlorid portionsweise mit der Lösung von Diphenylselenid und Acetylchlorid vereinigt wurde. Die anfangs heftige Reaktion, bei welcher ein Überschuß von Säurechlorid und Aluminiumchlorid nicht schadet, mildert sich allmählich und wird auf dem Wasserbade vervollständigt. Bei der Zersetzung mit Wasser und Salzsäure schied sich das Acetylprodukt als bald erstarrendes dunkles Öl ab, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol in farblosen, bei 91—92° schmelzenden Blättchen erhalten wurde, die sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe lösen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 70%.

0,2362 g gaben 0,5213 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2Se$ (M = 317):		Gefunden:
C	60,55	60,3 %
H	4,46	4,58 „

Diphenylselenon-4,4′-dicarbonsäure (Sch.),

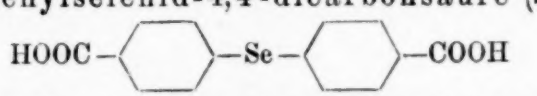


Eine Lösung von 15 g Natriumhydroxyd und 30 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser wurde nach Zugabe von 6,7 g Diacetyldiphenylselenid 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die noch violette Lösung wurde dann durch Zusatz von etwas Alkohol entfärbt, und aus dem Filtrat durch Ansäuern ein farbloser Niederschlag gewonnen. Dieser ergab aus wenig Pyridin farblose Krystalle, deren Zersetzung oberhalb 340° beginnt unter Schwärzung und Sintern, ohne daß jedoch die Schmelze bei 350° beendet ist. Die Säure löst sich in Natronlauge, Ammoniak und auch in konz. Schwefelsäure farblos. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 4,5 g.

0,2211 g gaben 0,3846 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6Se$ (M = 353):		Gefunden:
C	47,53	47,47 %
H	2,86	3,01 „

Diphenylselenid-4,4′-dicarbonsäure (Sch.),



Die Reduktion der voranstehend beschriebenen Selenondicarbonsäure geschah durch vierstündiges Kochen derselben

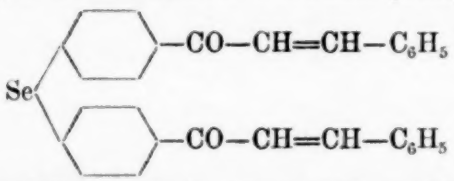
in Eisessiglösung unter Zugabe von Zinkstaub. Die Säure krystallisierte aus dem heißen Filtrat vom Zinkstaub als weißes Pulver aus, welches nach dem Umlösen aus Eisessig bei 321° bis 323° schmolz. Die Ausbeute betrug etwa 28%. Die in Wasser sehr schwer lösliche Säure löst sich in Ammoniak und Alkalien spielend leicht farblos, in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe auf.

0,1836 g gaben 0,3514 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4Se$ (M = 321):		Gefunden:
C	52,3	52,22 %
H	3,1	3,16 „

Die so erhaltene Diphenylseleniddicarbonsäure wurde nun mit der Säure verglichen, welche Lesser und Weiss[1]) durch Eintragen von diazotierter p-Aminobenzoesäure in eine Lösung von Selenwasserstoff in Kalilauge als gelbes Krystallpulver erhalten haben. Die genannten Autoren erhielten die Säure als gelbes Krystallpulver, welches in einem Falle bei 312—313°, in einem anderen bei 314—315° schmolz. Durch wiederholtes Umfällen aus Ammoniak kann die Säure jedoch als farblose Krystalle erhalten werden, die dann schließlich bei raschem Erhitzen auch etwas höher bei 322—323° schmelzen, jedoch ist der Schmelzpunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängig, die Schmelze ist schwarzbraun. Beide Säuren zeigten in allen Punkten das gleiche Verhalten, ihr Schmelzpunkt lag bei 322—323° und auch die Mischprobe schmolz bei derselben Temperatur. Da nun die aus p-Aminobenzoesäure hergestellte Dicarbonsäure sicher eine p, p'-Dicarbonsäure ist, muß die Acetylierung des Selendiphenyls in p-Stellung erfolgt sein.

4',4'-Di-chalkon-selenid (Sch.),



2,5 g Diacetyldiphenylselenid, 2 g Benzaldehyd wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Ätznatron in 80 ccm Methylalkohol versetzt. Die nach längerem

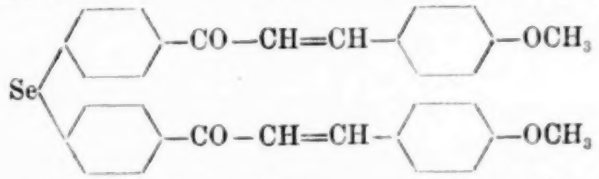
[1]) Lesser u. Weiss, Ber. 46, 2651 (1913).

Stehen abgeschiedene Substanz wurde aus Benzol umgelöst und so in gelblichen Krystallen vom Schmp. 155—156° erhalten. Mit konz. Schwefelsäure tritt orangestichig rote Halochromie auf. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 3,6 g.

0,3044 g gaben 0,8168 g CO_2 und 0,1217 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_2Se$ (M = 493):		Gefunden:
C	73,02	73,18 %
H	4,49	4,47 „

4′,4′-Di-(4,4-dimethoxychalkon)-selenid (Sch.),

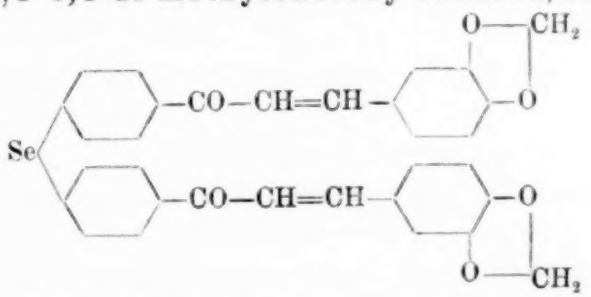


Die Darstellung dieses Körpers erfolgte analog derjenigen der entsprechenden Benzaldehydverbindung. Aus 2,5 g Diacetyldiphenylselenid und 2,5 g Anisaldehyd wurden 3,7 g der Dianisalverbindung erhalten, welche aus Ligroin in schwach gelben Krystallen vom Schmp. 157—158° ausfällt. Mit konz. Schwefelsäure zeigt die Verbindung rotviolette Halochromie.

0,191 g gaben 0,4864 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{26}O_4Se$ (M = 553):		Gefunden:
C	69,43	69,51 %
H	4,74	4,58 „

4′,4′-Di-(3,4–3,4-di-methylendioxy-chalkon)-selenid (Sch.),

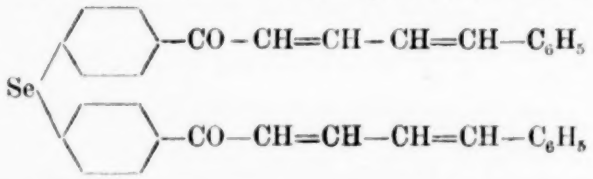


Auch hier fand die Kondensation mittels methylalkoholischen Natrons statt. Die Piperonalverbindung, welche in einer Ausbeute von über 70 % an Reinprodukt erhalten wurde, wurde aus Chloroform in schwach gelben Krystallen erhalten, die bei 195—196° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure leicht rotstichig violette, sehr bald bräunlich werdende Farbe zeigen.

0,2268 g gaben 0,550 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{22}O_6Se$ (M = 581):		Gefunden:
C	66,03	66,22 %
H	3,81	3,9 „

Di-(4,4-cinnamyliden-acetyl-phenyl)-selenid (Sch.),

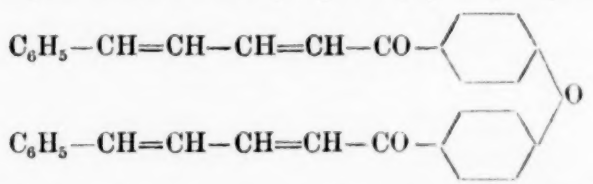


Diacetyldiphenyl-selenid und Zimtaldehyd wurden auf oben beschriebene Weise mit methylalkoholischem Natron kondensiert. Das Produkt wurde nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform in gelben, bei 166° unter Zersetzung schmelzenden, Krystallen erhalten, die mit konz. Schwefelsäure leicht blaustichig violette Farbe zeigen. Die Ausbeute an Reinprodukte beträgt etwa 60%.

0,1793 g gaben 0,4908 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.

Berechnet für $C_{34}H_{26}O_2Se$ (M = 545):		Gefunden:
C	74,82	74,7 %
H	4,81	5,05 „

Di-(cinnamal-acetyl-phenyl)-oxyd (Sch.),



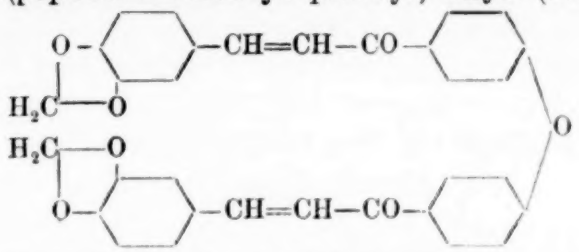
Die Kondensation von Zimtaldehyd mit Diacetyldiphenyläther[1]) geschah in Methylalkohol mit Natriummethylat. Das Kondensationsprodukt bildet strohgelbe Krystalle, die bei 178 bis 179° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangestichig rot mit violettstichigem Ablauf lösen.

0,1975 g gaben 0,6115 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.

Berechnet für $C_{34}H_{26}O_3$:		Gefunden:
C	84,6	84,5 %
H	5,4	5,52 „

[1]) Dies Journ. [2] **117**, 350 (1927).

Di-(piperonal-acetyl-phenyl)-oxyd (Sch.),

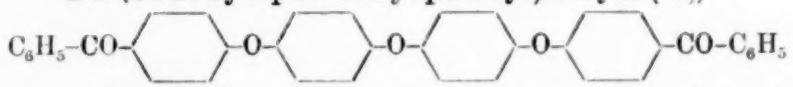


Aus Piperonal und Diacetyl-diphenyläther, wie oben, erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmp. 175—176°, die sich in konz. Schwefelsäure violettstichig rot lösen. Diese Lösung wird rasch braun.

0,2579 g gaben 0,6987 g CO_2 und 0,1013 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{22}O_7$:		Gefunden:
C	74,1	73,9 %
H	4,28	4,4 „

Di-(benzoyl-phenoxy-phenyl)-oxyd (R.),

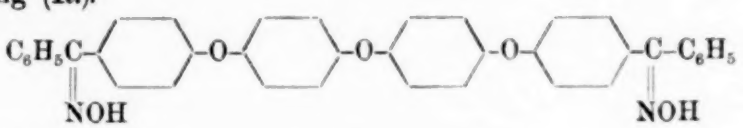


7,2 g p, p'-Diphenoxy-diphenyläther, welcher nach der Vorschrift von Ullmann und Sponagel[1]) bereitet wurde, 10 g Benzoylchlorid und 25 g Aluminiumchlorid ließ man in wenig Schwefelkohlenstoff zunächst unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich auf dem Wasserbad bei 50—60° aufeinander einwirken. Das in üblicher Weise erhaltene Rohprodukt wurde mit Benzol wiederholt ausgekocht und so in einer Ausbeute von 5,8 g ein farbloser, krystallinischer Körper erhalten, der bei 205—206° schmolz und mit konz. Schwefelsäure gelbe Halochromie zeigte.

0,1196 g gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.

Berechnet für $C_{38}H_{26}O_5$:		Gefunden:
C	81,18	81,45 %
H	4,66	4,74 „

Di-oxim der voranstehend beschriebenen Dibenzoylverbindung (R.).



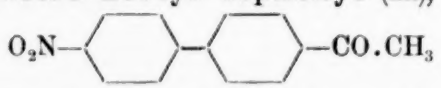
[1]) Ann. Chem. **350**, 101 (1906).

Das Dibenzoylderivat wurde in Pyridinlösung mit der entsprechenden Menge Hydroxylamin-hydrochlorid und einer Aufschlämmung von Bariumcarbonat 5 Stunden zum Sieden erhitzt, alsdann in Wasser gegossen und zunächst aus Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Das Dioxim bildet farblose Kryställchen, die bei 196—197° unter baldiger Zersetzung schmelzen.

3,168 mg[1]) gaben 0,137 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{28}O_5N_2$ (M = 592):	Gefunden:
N 4,73	4,96 %

Nitro-acetyl-biphenyl (R.),

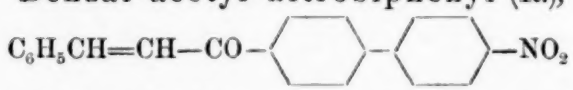


Die Acylierung des Nitro-biphenyls, welches man nach der Vorschrift von Ullmann[2]) erhält, bietet größere Schwierigkeiten. So gelang es bisher nicht, den Benzoylrest einzuführen. Auch die Acetylierung nach der Methode von Friedel und Crafts ausgeführt, ergab nur geringe Ausbeute an reinem Acetylderivat. Die Reinigung des in üblicher Weise aufgearbeiteten Reaktionsproduktes erfolgte durch wiederholtes Umkochen aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle. Es gelang auf diese Weise schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 152—153° zu erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure schwach gelb lösen.

0,1596 g gaben 7,9 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N$ (M = 241):	Gefunden:
N 5,8	5,7 %

Benzal-acetyl-nitrobiphenyl (R.),



1,2 g Acetyl-nitrobiphenyl wurden mit 0,7 g frisch destilliertem Benzaldehyd in möglichst wenig Alkohol mit Natriumäthylat-Lösung versetzt. Nach kurzem Umschütteln fiel das Reaktionsprodukt aus. Es wurde aus Benzol mehrmals umkrystallisiert und so schließlich als etwas gelbliche Prismen erhalten, die bei 165—166° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure gelb lösen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwas über 1 g.

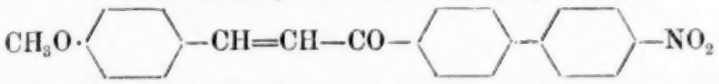
[1]) Analyse der Feinchemie, Tübingen.

[2]) Ann. Chem. **332**, 52 (1904).

0,1108 g gaben 4,0 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$ (M = 329):	Gefunden:
N 4,25	4,24 %

Anisal-acetyl-nitro-biphenyl (R.),

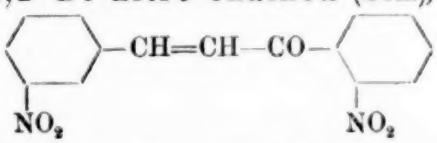


Dieses Produkt wurde in derselben Weise bereitet, wie die vorangehend beschriebene Benzylidenverbindung, und in guter Ausbeute erhalten. Es bildet aus Benzol intensiv gelbe Prismen vom Schmp. 198—199°, die sich in konz. Schwefelsäure mit rot-oranger Farbe lösen.

0,1415 g gaben 4,6 ccm N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4N$ (M = 359):	Gefunden:
N 3,9	3,89 %

3,2'-Di-nitro-chalkon (Sch.),

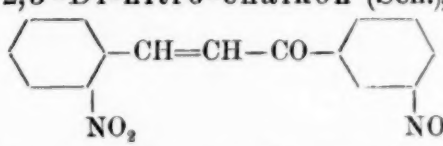


Dargestellt aus m-Nitrobenzaldehyd und o-Nitroacetophenon in Methanol mit Natronlauge, bildet dieses Chalkon nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ein schwach gelbes, sich leicht bräunendes, mikrokrystallines Pulver, welches einen Schmelzpunkt von 195—196° unter Zersetzung hat. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit bräunlich gelber Farbe.

0,1873 g gaben 15,65 ccm N bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5N_2$:	Gefunden:
N 9,4	9,69 %

2,3'-Di-nitro-chalkon (Sch.),

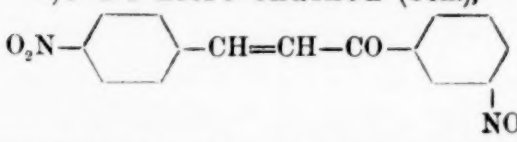


Aus m-Nitro-acetophenon und o-Nitrobenzaldehyd in Methylalkohol mittels Natriummethylats erhalten und aus Eisessig umgelöst, bildet der Körper ein fein-krystallinisches Pulver, welches bei 160—161° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber, rasch nachdunkelnder Farbe löst.

0,2012 g gaben 16,5 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5N_2$:		Gefunden:
N	9,4	9,54 %

4,3'-Di-nitro-chalkon (Sch.),

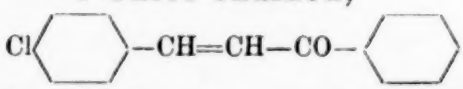


p-Nitrobenzaldehyd und m-Nitroacetophenon wurden in üblicher Weise in Methylalkohol mit Natriummethylat kondensiert. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde mehrmals aus Eisessig umgelöst und als orangefarbiges mikrokrystallines Pulver erhalten, welches bei 223—224° zu dunkler Masse schmilzt (Sintern beginnt schon bei etwa 200°). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotstichig orange.

0,1873 g gaben 15,65 ccm N bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5N_2$:		Gefunden:
N	9,4	9,69 %

4-Chlor-chalkon,



Dieses Chalkon wurde schon von R. v. Walther und W. Raetze durch Kondensation von p-Chlorbenzaldehyd mit Acetophenon dargestellt und in Form von feinen gelben Nadeln vom Schmp. 103—104° erhalten. Das von uns in Methylalkohol mit Natriummethylat gewonnene Chlorchalkon war aus Alkohol umgelöst, schwach grünlich gelb, schmolz aber scharf bei 115 bis 116°[1]). Ob es sich hier um einen der in der Reihe der Chalkone zahlreich auftretenden Isomeriefälle handelt, wurde nicht untersucht. Die Lösung des Körpers in konz. Schwefelsäure ist gelb (etwas gelber als die Farbe des unsubstituierten Chalkons).

0,1354 g gaben 0,3676 g CO_2 und 0,057 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$:		Gefunden:
C	74,26	74,07 %
H	4,57	4,7 „

[1]) E. Weitz und A. Scheffer, Ber. 54, 2327 (1921), finden als Schmelzpunkt 113—114°.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Über die Einwirkung von Selenbromür auf aromatische Kohlenwasserstoffe

Von **Joseph Loevenich** und **Karl Sipmann**

(Eingegangen am 30. Oktober 1929)

In der Literatur ist eine große Anzahl von Methoden zur Darstellung organischer Selenverbindung aufgeführt; doch sind nur verhältnismäßig wenige Versuche beschrieben worden, die genannten Verbindungen unmittelbar aus den zugehörigen Kohlenwasserstoffen zu gewinnen.

Als erster unternahm Chabrié[1]) einen derartigen Versuch, indem er auf Benzol Selentetrachlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken ließ, wobei er tatsächlich einige selenhaltige Produkte erhielt, die er aber nicht näher definieren konnte. Krafft und Vorster[2]) wiederholten seine Versuche und stellten dabei fest, daß er Diphenylselenid und Diphenyldiselenid erhalten haben mußte.

In allerneuester Zeit veröffentlichten Lyons und Bradt[3]) ein Verfahren, bei dem sie durch Einwirkung von Selendioxyd auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Diphenylselenid, Diphenyldiselenid und Diphenylenselendichlorid erhielten.

Da über die Aluminiumchlorid-Reaktion mit Selenhalogeniden bei höheren Kohlenwasserstoffen nichts bekannt ist, unternahmen wir die vorliegende Untersuchung. An Stelle des von den anderen Autoren verwendeten Selentetrachlorids benutzten wir das Selenbromür, erstens, weil wir annahmen, daß die Bromverbindung leichter in Reaktion treten würde, und zweitens, weil wir festzustellen wünschten, ob bei der Ver-

[1]) Compt. rend. **109**, 182, 568 (1889).
[2]) Ber. **27**, 1761 (1894); **29**, 424 u. 428 (1896).
[3]) Ber. **60**, 60—63 (1927).

wendung des Selenbromürs, dem man wohl meist noch die kettenförmige Formel Br.Se—Se.Br zuerteilt, eine Steigerung der Ausbeute an den wertvolleren Diseleniden einträte. Statt des Aluminiumchlorids verwandten wir sinngemäß Aluminiumbromid.

Bei unseren Versuchen mit Benzol erhielten wir in allen Fällen neben freiem Selen und wenig Brombenzol Diphenylselenid in Ausbeuten von 22, 24 und 27%, dagegen Diphenyldiselenid nur, wenn wir die Reaktion bei starker Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff vor sich gehen ließen und auch dann nur in 2% Ausbeute. Unsere Versuche, die Reaktion mit Hilfe schonender als Aluminiumchlorid wirkender Katalysatoren, wie z. B. Zinkchlorid oder Eisenchlorid, durchzuführen, hatten kein positives Ergebnis. Zum Schluß unserer Untersuchungen am Benzol ließen wir Selenbromür ohne Katalysator bei etwa 250° unter Druck darauf einwirken. Bei diesem Versuch trat keine Bildung selenhaltiger Verbindungen, sondern unter Abspaltung des gesamten Selens Bromierung der einen Hälfte des angewandten Benzols ein.

Die Versuche mit Toluol ergaben nur in einem Falle eine geringe Ausbeute an Ditoluylselenid, das durch seine Überführbarkeit in Diphensäure als o,o'-Ditoluylselenid erkannt werden konnte. In allen anderen Fällen trat unter Abspaltung des gesamten Selens Kernbromierung des Toluols ein. Die Verwendung anderer Katalysatoren führte zu demselben Ergebnis. Vollkommen gleichartig verlief die Reaktion mit m-Xylol und Anthracen.

Bei unseren weiteren Versuchen mit Mesitylen und Naphthalin erhielten wir ebenfalls keine Selenverbindungen, sondern Brommesitylen und α-Bromnaphthalin, außerdem aber kleinere Mengen Dimesityl und α,α'-Dinaphthyl.

Die Ergebnisse unserer Arbeit lassen klar erkennen, daß die Einwirkung von Selenbromür auf Kohlenwasserstoffe nicht nach der einfachen Gleichung:

$$2\,RH + Br.Se.Se.Br. \xrightarrow{+AlBr_3} R.Se.Se.R + 2\,HBr$$

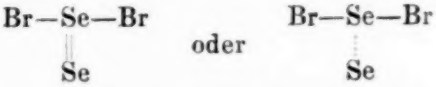
verläuft. Einerseits spricht dagegen die geringe und auch nur beim Benzol unter günstigsten Bedingungen erhältliche Aus-

beute an Diseleniden und außerdem die Tatsache, daß in den meisten Fällen Kernbromierung gemäß der Gleichung:

$$R.H + Se_2Br_2 \xrightarrow{+ AlBr_3} R.Br + H.Br + 2\,Se$$

eintritt.

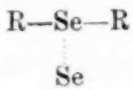
Die Tatsache, daß sich in größeren Mengen stets nur Monoselenid bildet, läßt darauf schließen, daß die beiden Selenatome im Selenbromür verschieden, vielleicht nach einer der folgenden Formeln gebunden sind.

I  oder

Anderseits hat der eine von uns in Gemeinschaft mit M. Föhr[1]) wahrscheinlich gemacht, daß neben den normalen stabilen Diseleniden der Konstitution

II R—Se—Se—R

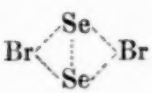
labile mit vielleicht folgender Konstitution

III 

vorkommen können.

Es erscheint uns daher wahrscheinlich, daß sich bei der Reaktion mit Selenbromür zuerst Diselenide der Konstitution III bilden, die unter Abspaltung von Selen spontan in Monoselenide übergehen und daß andererseits in einzelnen Fällen eine Aufspaltung der so erhaltenen Monoselenide zu Selen und einen Diaryl erfolgt.

Um diese Tatsachen in der Formel des Selenbromürs zum Ausdruck zu bringen, zugleich aber auch, um zu erklären, warum das Selenbromür eine so stark bromierende Wirkung besitzt, schlagen wir eine Formel etwa folgender Art für dasselbe vor:

IV 

Diese Formel erklärt die Bromierungsreaktion und gibt gleichzeitig die Möglichkeit, unter Annahme einfacher Valenzschiebungen etwa nach folgendem Schema

[1]) Ber. 62, 2856 (1929).

V Br—Se—Br

Br

zu einer Formel zu gelangen, die die vorwiegende Bildung von Arylmonoseleniden zwanglos zu erklären gestattet.

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Selenbromür auf Benzol

I.

65,6 g Selenbromür und 32 g Benzol wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 53,6 g Aluminiumbromid zugefügt. Die in der Kälte einsetzende Reaktion wurde durch Erwärmung auf dem Wasserbade zu Ende geführt, das erhaltene Reaktionsgemisch in eiskalte konzentrierte Salzsäure eingetragen und die organischen Bestandteile durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff vom ausgeschiedenen Selen und der wäßrigen Lösung getrennt.

Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde im Vakuum destilliert. Die bis 130°, 12 mm aufgefangene Fraktion wurde nach nochmaligem Destillieren als Brombenzol erkannt. Die von 130—165° aufgefangene zweite Fraktion wurde mit den flüssigen Anteilen der bis 210° aufgefangenen dritten Fraktion vereinigt und nochmals bei gewöhnlichem Druck zwischen 300 und 305° destilliert. Sie bestand aus 10,5 g oder 22,1% Diphenylselenid, das durch Überführen in das von Taboury[1]) dargestellte Diphenylselendibromid vom Schmp. 141° identifiziert wurde. Der feste Anteil der dritten Fraktion ergab beim Umkrystallisieren aus Alkohol 1,6 g oder 1,9% Diphenyldiselenid in Form gelber Nadeln vom Schmp. 62°.

II.

65,6 g Selenbromür und 53,6 g Aluminiumbromid wurden gemischt und 32 g Benzol zugegeben. Die Reaktion wurde durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Bei der Aufarbeitung, die wie vorher geschah, erhielten wir bis 150°, 12 mm eine aus Brombenzol bestehende Frak-

[1]) Bull. soc. chim. (3) 29, 761—765 (1909).

tion, während bis 215° 11,5 g oder 24,1% Diphenylselenid erhalten wurden. Oberhalb 215° ging ein selenfreies harziges Öl über, das kein Diphenyldiselenid enthielt.

III.

In 200 g Benzol wurden 65,6 g Selenbromür gelöst und in die Lösung innerhalb von 6 Tagen 100 g fein gepulvertes Aluminiumbromid eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde nach dieser Zeit ohne vorheriges Erwärmen aufgearbeitet. Wir erhielten dieselben Fraktionen wie bei Versuch II. Ausbeute: 12,5 g oder 26,9% Diphenylselenid.

Einwirkung von Selenbromür auf Toluol

I.

36,8 g Toluol, 65,5 g Selenbromür und 53,6 g Aluminiumbromid wurden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff eingetragen und das Reaktionsgemisch, wie vorher beschrieben, aufgearbeitet. Aus der bis 140°, 12 mm aufgefangenen ersten Fraktion erhielten wir 14 g oder 37,5% Bromtoluol, und aus der zwischen 150 bis 185 aufgefangenen zweiten Fraktion bei nochmaligem Destillieren zwischen 174—180°, 13 mm 4,4 g oder 8,4% o,o'-Ditoluylselenid. Weitere Fraktionen konnten nicht gewonnen werden.

0,2569 g gaben 0,077 g Se.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Se$:		Gefunden:
Se	30,2	30,0%

Das Ditoluylselenid wurde durch Destillation mit Kupferpulver in ein Ditoluyl übergeführt, das bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in Diphensäure überging. Es handelte sich hier also um o,o'-Ditoluylselenid.

II.

36,8 g Toluol wurden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, etwa 10 g Aluminiumbromid zugegeben und im Laufe mehrerer Stunden 120 g Selenbromür eingetropft. Die Aufarbeitung ergab 35 g oder 54,2% o-Bromtoluol und nur Spuren selenhaltiger Verbindungen.

Einwirkung von Selenbromür auf Mesitylen

In 200 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 48 g Mesitylen gelöst, 65,6 g Selenbromür zugegeben und sodann portionsweise 53,6 g Aluminiumbromid eingetragen. Die nach der Aufarbeitung zurückbleibende zähe Masse wurde im Vakuum destilliert. Die zwischen 50 und 130° bei 12 mm aufgefangene erste Fraktion wurde wiederholt unter gewöhnlichem Druck destilliert und lieferte einige Gramm Mesitylbromid vom Sdp. 225°. Die bis 225°, 12 mm aufgefangene zweite Fraktion wurde aus Alkohol umkrystallisiert und ergab Dimesityl als weißes krystallinisches Pulver vom Schmp. 100°. Selenhaltige Produkte wurden nicht beobachtet.

Einwirkung von Selenbromür auf Naphthalin

51,2 g Naphthalin wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 65,6 g Selenbromür sowie 53,6 g Aluminiumbromid zugefügt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat wurden Naphthalin und α-Bromnaphthalin in größeren Mengen nachgewiesen. Der Rückstand wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei fast das gesamte angewandte Selen zurückblieb. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde eingedampft und das zurückbleibende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten weiße Blättchen vom Schmp. 154°, die sich als α,α'-Dinaphthyl erwiesen. Selenhaltige Produkte wurden nicht beobachtet.

Einwirkung von Selenbromür auf Anthracen

71,2 g Anthracen, 65,6 g Selenbromür und 10 g Aluminiumbromid wurden in 1 Liter Schwefelkohlenstoff eingetragen und das Reaktionsgemisch zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsprodukt mit konzentrierter Salzsäure behandelt, getrocknet und mit Benzol extrahiert. In der Hülse verblieb das gesamte angewandte Selen. In der Lösung war kein selenhaltiger Stoff enthalten, so daß wir auf die Aufarbeitung verzichteten.

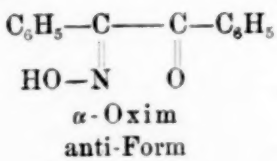
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die inneren Komplexsalze des α-Benziloxims[1])

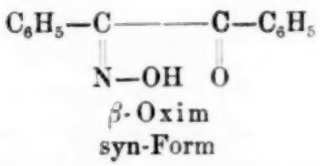
Von **Paul Pfeiffer** und **Helene Buchholz**

(Eingegangen 1. November 1929)

Im Gegensatz zu früheren Anschauungen müssen wir nach Meisenheimer das α-Benzilmonoxim als anti- und das β-Benzilmonoxim als syn-Verbindung auffassen, gemäß den Formeln:

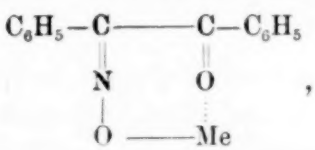


α-Oxim
anti-Form



β-Oxim
syn-Form

Durch die Arbeiten von Tschugajeff wissen wir, daß von diesen beiden Oximen nur die α-, nicht aber die β-Form innere Metallkomplexsalze gibt. Erteilt man nun diesen Salzen, wie es ganz allgemein geschieht, die nachstehende Konstitutionsformel, nach der das Metallatom mittels Haupt- und mittels Nebenvalenz an Sauerstoff gebunden ist:

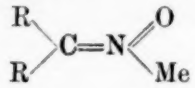


so sieht man sofort, daß die Fähigkeit des α-Oxims, innere Komplexsalze zu bilden, nicht im Einklang mit der Meisenheimerschen Konfigurationsformel steht.

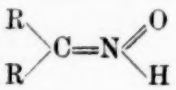
Diese Schwierigkeit kann man aber unter Beibehaltung der Meisenheimerschen Formeln sofort beheben, wenn man die durch nichts gestützte Annahme, daß in den Schwermetall-

[1]) Vgl. hierzu die vorläufige Mitteilung von P. Pfeiffer und J. Richarz [Ber. **61**, 103 (1928)].

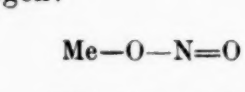
salzen der Oxime das Metallatom am Sauerstoff sitzt, fallen läßt und diesen Verbindungen die allgemeine Formel:



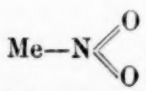
gibt, nach der sie sich von einem tautomeren Oxim:



ableiten. Daß eine solche Formulierung der Schwermetallsalze der Oxime berechtigt ist, zeigt die Tatsache, daß in der Kobaltiakreihe die NO_2-Verbindungen im allgemeinen in zwei isomeren Formen auftreten, als Nitrito- und als Nitroverbindungen:

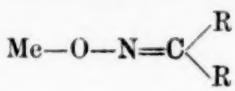


Nitritoverbb.

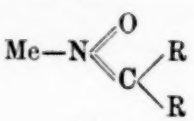


Nitroverbb.

von denen stets die ersteren außerordentlich labil sind und schon beim Lagern in die stabilen Nitroverbindungen übergehen, so daß sich die Bindung des Kobalts an Stickstoff als besonders stabil erweist. Diese NO_2-Verbindungen sind aber in ihrer Konstitution durchaus den Metallsalzen der Oxime an die Seite zu stellen, so daß von den beiden möglichen Formulierungen I und II der letzteren:



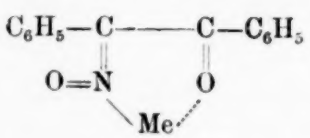
I



II

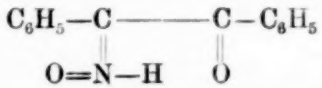
nur die zweite, nach der das Metallatom an Stickstoff gebunden ist, in Betracht kommen kann.[1])

Das hat nun zur Folge, daß wir den inneren Komplexsalzen des α-Benzilmonoxims die Konstitutionsformel:

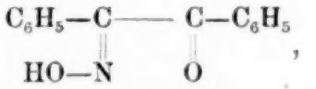


[1]) Diese Betrachtungen beziehen sich natürlich nicht auf die Alkali- und Erdalkalisalze der Oxime.

geben müssen, die in vollem Einklang mit der Meisenheimerschen Konfigurationsformel des α-Oxims steht; denn die Formel der zugrundeliegenden Wasserstoffverbindung:



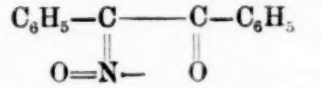
ist der Konfiguration nach identisch mit der Meisenheimerschen anti-Formel:



da die Stellung des Oxim-Wasserstoffs konfigurativ nicht festgelegt ist.

Über die Entstehungsweise der inneren Komplexsalze des α-Benziloxims sagen diese Betrachtungen naturgemäß nichts aus. Ich möchte mich hier der Ansicht von Hieber[1]) anschließen, nach der sich das Metallsalz zunächst koordinativ an den Oximstickstoff anlagert, worauf erst in zweiter Phase unter Säureabspaltung Substitution erfolgt.

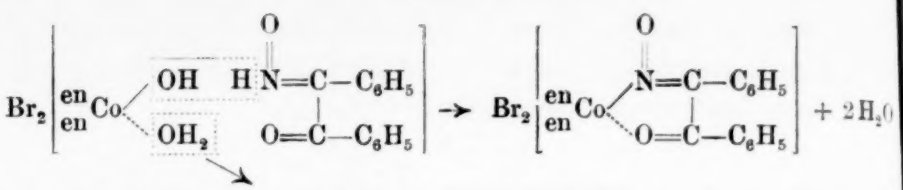
Wesentlich ist noch die Prüfung der Frage, ob denn die Metallverbindungen des α-Benziloxims wirklich innere Komplexsalze sind, ob also in ihnen das Metallatom außer an den Oximstickstoff noch mittels Nebenvalenz an den Carbonylsauerstoff gebunden ist. Oder anders ausgedrückt, wir müssen noch prüfen, ob in diesen Verbindungen der Oximrest:



wirklich zwei Koordinationsstellen besetzt oder nur eine; im ersteren Falle würde ein inneres Komplexsalz, im letzteren aber ein gewöhnliches Salz vorliegen. Experimentell muß man hier so vorgehen, daß man den Oximrest in ein Metalliaksalz einbaut, dessen Zentralatom eine konstante Koordinationszahl hat, also am besten in ein komplexes Kobaltsalz.

Es gelang uns nun, das α-Benzilmonoxim (aber nicht das β-Oxim!) mit cis-Hydroxo-aquo-diäthylendiaminkobaltibromid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Reaktion zu bringen und gemäß der folgenden Gleichung:

[1]) W. Hieber u. F. Leutert, Ber. 62, 1839 (1929).



ein Benzilmonoximo-diäthylendiaminkobaltisalz darzustellen.

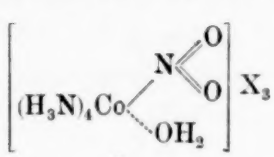
Durch doppelte Umsatzreaktionen ließ sich das Bromid in weitere Salze der Reihe überführen, die alle der allgemeinen Formel:

$$[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]X_2$$

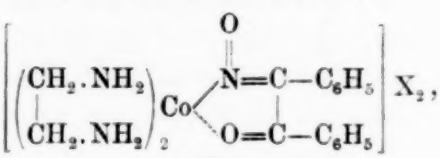
entsprechen, ein Beweis dafür, daß beide Bromatome Ionencharakter haben, also, gemäß unserer Formulierung, nicht zum komplexen Radikal gehören. Es wurden so das Jodid, Rhodanid, Perchlorat, Bichromat und Hexanitrokobaltiat der Reihe dargestellt und näher charakterisiert. Sie sind sämtlich, wie auch das Bromid, orangegelb bis orange gefärbt und lösen sich in Wasser mit neutraler Reaktion, und je nach der Konzentration mit gelber bis orangegelber Farbe.

In diesen Salzen nimmt nun ganz sicher der Oximrest $C_{14}H_{10}O_2N$ zwei Koordinationsstellen ein, da Kobalt stets die Koordinationszahl 6 besitzt und koordinativ ungesättigte Komplexverbindungen dieses Metalls nicht bekannt sind.

Damit ist also die innere Komplexsalznatur der äthylendiaminhaltigen Salze bewiesen. Darüber hinaus aber müssen wir aus der orangegelben Farbe der Salze den Schluß ziehen, daß in ihnen der Oximrest $R_2C{=}NO$ durch den Stickstoff an das Metallatom gebunden ist, ganz in Übereinstimmung mit unseren obigen Überlegungen. Denn eine ganz ähnliche, braungelbe Farbe besitzen die Nitro-aquo-tetramminsalze I,



I

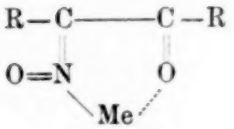


II

von denen wir unsere Oximkomplexsalze II durch Substitution von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen durch organische Reste ableiten können, also durch einen Vorgang, der erfahrungsgemäß die Farbe der Verbindungen nicht wesentlich ändert,

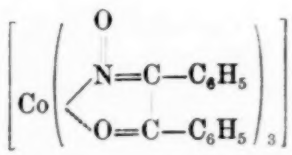
da der farbgebende Kern des Moleküls (CoN_5O) unversehrt erhalten bleibt. Wäre der Oximrest durch sein Sauerstoffatom an Kobalt geknüpft, so müßten rote Salze vorliegen.

Wir dürfen nach diesen Ergebnissen annehmen, daß ganz allgemein die Schwermetallsalze der 1,2-Diketonmonoxime zu den inneren Komplexsalzen gehören und der Konstitutionsformel:

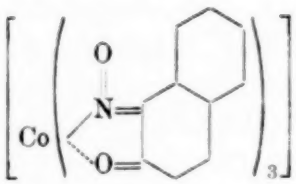


gehorchen.

Dem in der vorläufigen Mitteilung bereits beschriebenen Kobaltisalz des α-Benzilmonoxims, für das wir eine neue Darstellungsweise gefunden haben, werden wir also die Formel:

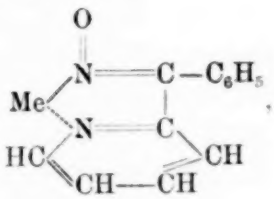


und dem analytisch wichtigen Kobaltisalz des Nitroso-β-naphthols die Formel:



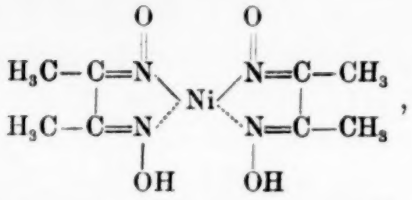
geben.

Diesen Salzen schließen sich noch die inneren Komsalze des α-Benzoylpyridinoxims an[1]):

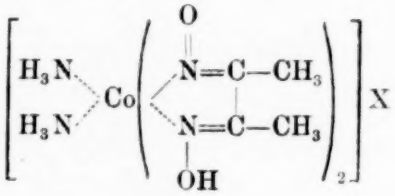


ferner die Schwermetallsalze der Dioxime der 1,2-Diketone. So werden wir das bekannte rote Nickelsalz des Dimethylglyoxims folgendermaßen schreiben:

[1]) Vgl. hierzu auch B. Emmert u. K. Diehl, Ber. **62**, 1738 (1929).



und ganz analog die Tschugajeffschen Dioximkobaltiaksalze formulieren, zu denen z. B. die Verbindungen:



gehören.

Versuchsteil

1. Bromid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Br, 3H_2O$

Zur Darstellung des cis-Hydroxo-aquo-diäthylendiaminkobaltibromids $[en_2Co(OH_2)(OH)]Br_2$ führt man zunächst Kobaltochlorid $CoCl_2, 6H_2O$ in Praseochlorid $[en_2CoCl_2]Cl$ über und setzt dieses mit Salpetersäure zu Praseonitrat $[en_2CoCl_2]NO_3$ um. Dann behandelt man das Dichloronitrat in wäßriger Lösung mit Kaliumcarbonat und gewinnt so das Carbonatonitrat $[en_2Co(CO_3)]NO_3$, welches mit Bromkalium in das Carbonatobromid $[en_2Co(CO_3)]Br$ übergeht, das seinerseits mit Alkalien das gesuchte Hydroxoaquobromid $[en_2Co(OH_2)(OH)]Br_2$ liefert.[1])

Man fügt zu der violettroten Lösung von 0,6 g Hydroxoaquobromid in 2 ccm Wasser eine Lösung von 0,5 g α-Benzilmonoxim (Schmp. 136°) in 2 ccm Alkohol und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad, wobei die Farbe der Lösung schnell nach Rotbraun umschlägt. Nach 3—4 Minuten läßt man erkalten; es scheidet sich dann ein rotes Öl ab, welches nach und nach erstarrt. Die erstarrte Masse verreibt man in einem Mörser mit etwas Wasser und trocknet dann

[1]) Ber. **60**, 308 (1927); dies. Journ. [2] **39**, 23 (1885); Helv. chim. acta I, 79 (1918). Nähere Einzelheiten siehe auch in der Dissertation von Helene Buchholz.

das orangegelbe Pulver auf Ton. Ausbeute an rohem Bromid knapp 1 g.

Zur Reinigung löst man 0,5 g rohes Bromid unter Erwärmen in nicht zuviel Wasser, filtriert und gibt das Filtrat zu einer konz., wäßrigen Lösung von 10 g Bromkalium. Es scheidet sich dann in einer Ausbeute von etwa 0,3 g das Bromid in schönen, orangeroten Krystallen ab, die, wenn nötig, noch einmal auf die gleiche Art gereinigt werden. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium oder an der Luft.

Das Bromid löst sich in Wasser klar mit orangestichiggelber Farbe und neutraler Reaktion. Mit Kaliumbichromat fällt aus der konz. wäßrigen Lösung ein gelber, pulvriger Niederschlag aus, der unter der Mutterlauge allmählich krystallinisch wird. Wäßrige Platinchlorwasserstoffsäure gibt einen reichlichen gelben Niederschlag; er besteht aus mikroskopisch kleinen Kryställchen. Mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat entsteht ein violetter Niederschlag von mikroskopisch kleinen, violetten Nädelchen. Eine konz. wäßrige Lösung von Ferricyankalium gibt einen gelben voluminösen Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen unter der Mutterlauge krystallinisch wird und dann orangefarbene Täfelchen bildet; überschüssiges Ferricyankalium löst den Niederschlag wieder auf. Mit Natriumchromat, Ferrocyankalium und Dinatriumphosphat gibt die konz. wäßrige Bromidlösung keine Fällungen.

Analysiert wurden lufttrockene Substanzproben, da das durch Erhitzen entwässerte Salz an der Luft schnell wieder Wasser anzieht.

Probe I. Diese Probe enthielt 3 Moleküle Wasser.

7,777 mg gaben 1,961 mg $CoSO_4$.
10,623 mg „ bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,954 mg H_2O.

Ber. für $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Br_2, 3H_2O$:		Gefunden:
Co	9,56	9,59 %
H_2O	8,75	8,98 „

Probe II. Diese Probe enthielt nur etwa $2^2/_3$ Moleküle H_2O, hatte also an der Luft etwas Wasser verloren.

8,826 mg gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,686 mg H_2O.
7,115 mg „ 1,826 mg $CoSO_4$.
5,263 mg „ 3,156 mg AgBr.
6,658 mg „ 0,637 ccm N bei 15° und 757 mm.

Ber. für $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Br_2$, $2^2/_3\,H_2O$:		Gefunden:
Co	9,64	9,76 %
Br	26,12	25,52 „
N	11,46	11,30 „
H_2O	7,85	7,78 „

Beim Liegen an der Luft nahm die entwässerte Probe II in wenigen Stunden wieder das ursprüngliche Gewicht an.

2. Jodid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]J_2$, $n\,H_2O$

Man löst 0,9 g rohes Bromid auf dem Wasserbad in wenig Wasser, filtriert und gibt zum Filtrat eine konz. wäßrige Lösung von überschüssigem Jodkalium. Es fällt sofort ein orangegelber Niederschlag aus, der über Chlorcalcium getrocknet wird. Ausbeute 0,7 g. Aus warmem Wasser läßt sich das Jodid leicht umkrystallisieren.

Orangegelbe, kompakte Krystalle, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Die Lösung ist orangestichig gelb gefärbt und reagiert neutral. Mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kaliumbichromat gibt sie eine gelbe, anscheinend amorphe Fällung, die sich allmählich in kleine, orangefarbene Nädelchen umwandelt. Mit 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure entsteht ein Niederschlag von gelben, mikroskopisch kleinen Nadeln. Eine gesättigte Kaliumchromatlösung gibt keine Fällung.

Lufttrockene Substanz (sie enthielt $1^1/_4\,H_2O$)

0,1059 g verloren beim Erwärmen 0,0033 g H_2O.
0,1068 g gaben 0,0733 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	37,38	37,10 %
H_2O	3,31	3,12 „

Wasserfreies Salz (bei 100° getrocknet)

0,1016 g gaben 0,0714 g AgJ.
2,690 mg „ 0,248 ccm N bei 20° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
J	38,66	37,99 %
N	10,66	10,81 „

3. Rhodanid, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)](SCN)_2$

Man versetzt eine filtrierte wäßrige Lösung von 0,4 g rohem Bromid mit einer wäßrigen Lösung von überschüssigem Rhodankalium. Es entsteht ein voluminöser, gelber Nieder-

schlag, der aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Rhodankalium umkrystallisiert wird. Ausbeute 0,2 g.

Das reine Rhodanid bildet orangefarbene, glänzende Blättchen, die sich in Wasser, namentlich beim Erwärmen, mit orangegelber Farbe lösen. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Kaliumbichromat und Überchlorsäure charakteristische Niederschläge (vgl. beim Jodid).

Das neben Chlorcalcium getrocknete Salz verliert beim Erwärmen auf 120° nur 0,73% H_2O, ist also fast wasserfrei.

0,0808 g, bei 120° getrocknetes Salz, gaben 0,0512 g AgSCN.
3,234 mg, getrocknete Substanz, gaben 0,510 ccm N bei 15° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
SCN	22,35	22,15 %
N	18,88	18,37 „

4. Perchlorat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)](ClO_4)_2, H_2O$

Das Perchlorat fällt aus einer filtrierten, wäßrigen Lösung des rohen Bromids durch tropfenweisen Zusatz von 70 prozent., wäßriger Überchlorsäure als gelber, pulvriger Niederschlag aus. Erwärmt man ihn vorsichtig unter der Mutterlauge auf dem Wasserbad, so geht er wieder in Lösung. Beim langsamen Erkalten scheidet sich dann das Salz in gelben, mikroskopisch kleinen, prismatischen Kristallen aus. Ausbeute aus 0,9 g Bromid 0,5 g Perchlorat. Trocknen auf Ton neben Chlorcalcium.

Das Perchlorat ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser. Die gesättigte, wäßrige Lösung ist orangestichig gelb gefärbt und reagiert neutral. Sie gibt mit Kaliumbichromat, nicht aber mit Kaliumchromat einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag.

Wasserhaltiges Salz

0,1440 g gaben bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0052 g H_2O.
0,1479 g „ „ 120° „ „ „ 0,0044 g H_2O.

Berechnet für Monohydrat:		Gefunden:	
H_2O	3,0	3,6	3,0 %

Der Wassergehalt des Salzes schwankt also bei verschiedenen Substanzproben etwas.

Wasserfreies Salz

0,1051 g gaben 0,0277 g $CoSO_4$.
0,1560 g „ 15,4 ccm N bei 22° und 750 mm.
0,1325 g „ 0,0621 g AgCl (nach Carius im Bombenrohr).

	Berechnet:	Gefunden:
Co	9,80	10,02 %
N	11,63	11,27 „
Cl	11,79	11,59 „

5. Bichromat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]Cr_2O_7$

Man fällt eine filtrierte, wäßrige Lösung des rohen Bromids mit einer konz. wäßrigen Lösung von Kaliumbichromat, filtriert die gelbe Fällung ab, löst sie auf dem Wasserbad wieder in Wasser und überläßt die Lösung nach Zusatz von wenig Kaliumbichromat der Krystallisation. Es scheiden sich allmählich nadelförmige, orangefarbene Kristalle ab. Ausbeute an rohem Bichromat 0,28 g aus 0,5 g Bromid.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Die konz., orangestichig gelb gefärbte Lösung reagiert neutral und gibt mit wäßriger Überchlorsäure eine gelbe Fällung, die unter dem Mikroskop büschelförmig angeordnete Nädelchen erkennen läßt.

Das neben Chlorcalcium getrocknete Produkt enthielt nur 0,7 % H_2O.

Wasserfreies Salz

4,268 mg, bei 100° getrocknet, gaben 0,406 ccm N bei 19° und 764 mm.
0,1611 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0596 g $Cr_2O_3 + Co_3O_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,30	11,18 %
$Cr_2O_3 + Co_3O_4$	37,55	37,00 „

6. Hexanitrokobaltiat, $[en_2Co(C_{14}H_{10}O_2N)]_3[Co(NO_2)_6]_2, 8H_2O$

Bildet sich als orangegelber Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird, wenn eine nicht zu konz., kalte, wäßrige Lösung des Bromids in Wasser mit einer konz. wäßrigen Lösung von Natrium-hexanitrokobaltiat versetzt wird. Läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht aus Wasser umkrystallisieren und wird daher zur Reinigung gründlich mit kaltem

Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Ausbeute aus 0,9 g Bromid etwa 0,5 g Doppelsalz. Trocknen auf Ton an der Luft.

Analysiert wurde das lufttrockene Salz.

0,0729 g zeigten bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,0510 g H_2O.
0,1362 g gaben 0,0200 g Co.[1])
0,1052 g „ 16,8 ccm N bei 26° und 760 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	14,58	14,68 %
N	18,68	18,23 „
H_2O	7,12	6,99 „

7. Kobaltiverbindung des α-Benzilmonoxims, $[Co(C_{14}H_{10}O_2N)_3]$

Man gibt zu einer Lösung von 0,6 g Natriumkobaltinitrit in 20 ccm 50 prozent. Alkohol eine Lösung von 1 g α-Benzilmonoxim in 10 ccm 96 prozent. Alkohol und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang zum Sieden. Dann verdünnt man mit 45 ccm Wasser, kocht kurz auf, läßt über Nacht stehen und saugt ab. Krystallinischer Niederschlag (Ausbeute 0,77 g), der mit heißem Wasser gewaschen und auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet wird.

Dunkelrotes Krystallpulver.

0,1918 g gaben 0,0154 g Co.
0,1122 g „ 5,5 ccm N bei 23° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	8,07	8,03 %
N	5,74	5,64 „

Bonn, im Oktober 1929.

[1]) Abrauchen mit konz. Schwefelsäure zu $CoSO_4$, dann Elektrolysieren der Kobaltsalzlösung.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau

Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate

Von **S. Nametkin, A. Kitschkin** und **D. Kurssanoff**

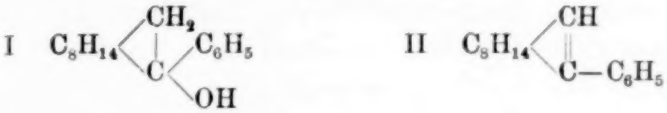
(Eingegangen am 14. November 1929)

Einer der gebräuchlichsten Methoden, die zur Darstellung der Homologen des Camphers dient, liegt die Grignardreaktion zugrunde. Das Wesen der Methode in ihrer Anwendung zur Gewinnung von Phenylderivaten des Camphers besteht in folgendem: Bei der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf Campher wird der tertiäre Phenylbornylalkohol gebildet, daraus durch Wasserabspaltung das Phenylcamphen, durch dessen Hydratation wird Phenylisoborneol erhalten; schließlich erhält man durch Oxydation dieses sekundären Alkohols den Phenylcampher. Die Anwendung dieser Methode in der Chemie des Camphers und des Fenchons führte seit den letzten 10 Jahren nicht nur zur Vergrößerung der Zahl der Campherderivate, sondern auch zur Vertiefung des Problems der Intramolekularumlagerung, die den Übergang vom Camphersystem zum System des Camphens ebenso wie vom System des Camphens zurück zum Camphersystem begleitet.

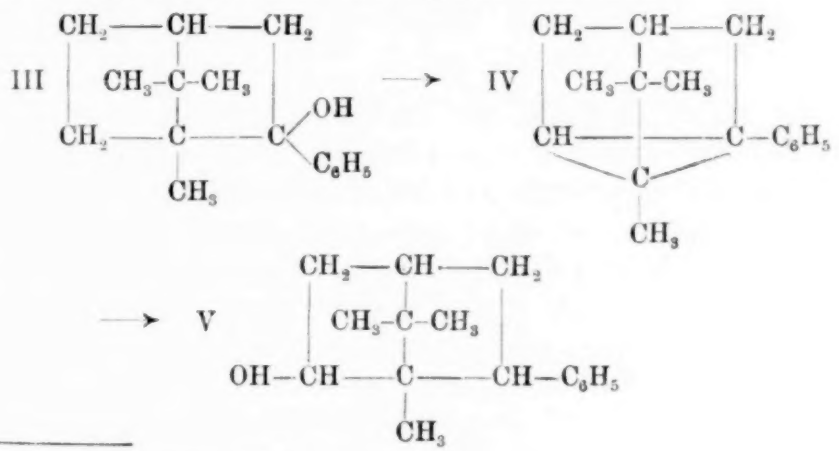
Die erwähnte Methode wurde zur Darstellung der phenylierten Campherderivate zuerst von Haller und Bauer[1]) angewendet. Sie erhielten den tertiären Phenylbornylalkohol (I), welch letzterer durch Erhitzung mit Brenzweinsäure in Phenylcamphen verwandelt wurde. Allein weiter gingen diese Erforscher nicht, vielleicht weil die Abspaltung von Wasser aus tertiären Alkoholen fast immer normal verläuft, das heißt ohne Isomerisation, wie sie zum Beispiel bei dem Übergang von Isoborneol in Camphen stattfindet. Die unzweifelhaft unrichtigen Vorstellungen des Überganges vom tertiären Phenylbornyl-

[1]) Compt. rend. **142**, 677 (1906).

alkohol zum Phenylcamphen führten jene Forscher zu einer Auffassung dieser Reaktion, nach welcher der erhaltene Kohlenwasserstoff nicht als Phenylcamphen, sondern als Phenylbornylen (II) bezeichnet werden müsse.



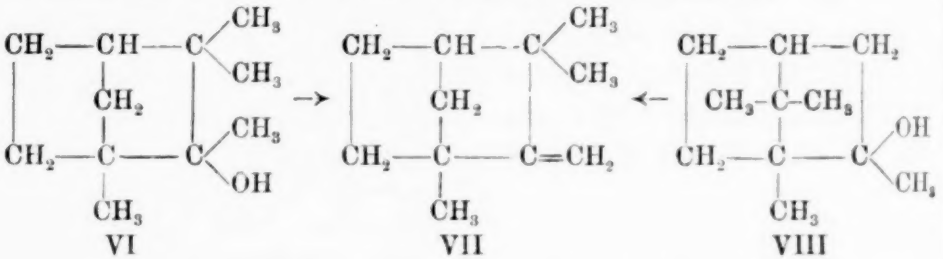
Bredt[1]), der mit seinen Mitarbeitern die Umwandlungen von Methyl-, Phenyl- und Naphthylcampher und ihren Derivaten untersuchte, gab dafür eine andere Formulierung. Da bei der Wasserabspaltung aus Methylbornyl- und Methylfenchylalkohol ein und derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, zog Bredt aus dem Ergebnis dieser Versuche den Schluß, daß dieser Kohlenwasserstoff eine tricyclische Struktur habe und sich darum ebenso leicht wie Tricyclen unter Bildung des entsprechenden Isoborneols hydratieren müßte.[2]) Die letzte Ansicht erwies sich in vollem Einklang mit dem Experimente. Bredt erhielt wirklich neue sekundäre Alkohole, Methyl-, Phenyl- und Naphthylborneol, deren weitere Umwandlungen zu einer langen Reihe von Methyl-, Phenyl- und Naphthylderivaten des Camphers führten. Nehmen wir die Phenylderivate als Beispiel, so kann diese Umwandlung des tertiären Phenylbornylalkohols (III) zum sekundären Phenylisoborneol (V) durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



[1]) Dies. Journ. [2] **98**, 96 (1918).

[2]) Vgl. auch Ruzicka, Helv. **1**, 110 (1918); S. Nametkin und M. Schlesinger, Ж. **51**, 144 (1919).

Beinahe gleichzeitig entwickelte S. Nametkin[1]) eine ganz andere Vorstellung von diesen Umwandlungen. Davon ausgehend, daß die Wasserabspaltung aus Isoborneol immer von einer tiefgreifenden Umlagerung des Camphersystems begleitet ist, während die Dehydratation des tertiären Methylcamphenylols ohne Isomerisation verläuft und zu Camphen führt [Bouveault und Blanc[2]), Moycho und Zienkowsky[3])], kam der Verfasser zu dem Schluß, daß die Ursache der Bildung ein und desselben Kohlenwasserstoffs bei der Dehydratation zweier verschiedener tertiärer Alkohole, nämlich des Methylbornyl- und des Methylfenchylalkohols in einem prinzipiell verschiedenen Mechanismus der Reaktionen begründet sein muß. Die Wasserabspaltung aus dem tertiären Methylfenchylalkohol (VI) verläuft normal und führt zum Methylcamphen (VII); die Wasserabspaltung aus dem tertiären Methylbornylalkohol (VIII) führt zu demselben Methylcamphen, ist aber das Resultat einer tiefgehenden Umlagerung wie bei dem Übergang vom Borneol oder Isoborneol zu Camphen. So kann man die Entstehung des Methylcamphens aus den zwei genannten Alkoholen durch das folgende Schema ausdrücken:



VI VII VIII

In vollem Einklang mit der durch die Formel VII dargestellten Struktur des Kohlenwasserstoffs bewiesen wir, daß unter seinen Oxydationsprodukten sich Fenchon befindet.[4]) Außerdem untersuchten fast gleichzeitig mit Bredt, S. Nametkin und Frl. A. Chuchrikoff die Hydratation des α-Methylcamphens. Indem wir diesen Prozeß ähnlich wie die Hydratation des Camphens nach G. Wagner formulierten (IX—X),

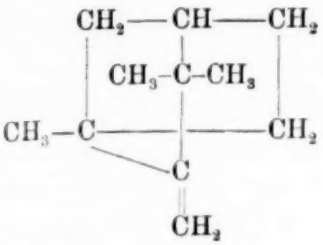
[1]) Ж. **50**, 254 (1918); Ann. Chem. **432**, 207 (1923).

[2]) Compt. rend. **140**, 93 (1905).

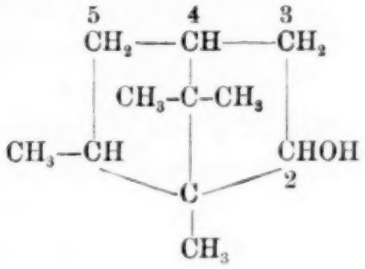
[3]) Ber. **38**, 2461 (1905); Ann. Chem. **330**, 58 (1905).

[4]) S. Nametkin u. M. Schlesinger, Ж. **51**, 144 (1919); **50**, 254 (1918).

kamen wir zu denselben Vorstellungen über die Struktur des von uns erhaltenen Methylisoborneols, zu denen unabhängig von uns auch Bredt gekommen war, nämlich daß die vierte Methylgruppe des Methylisoborneols an das Kohlenstoffatom (6) oder nach Bredt an das Kohlenstoffatom (2) gebunden ist:



IX



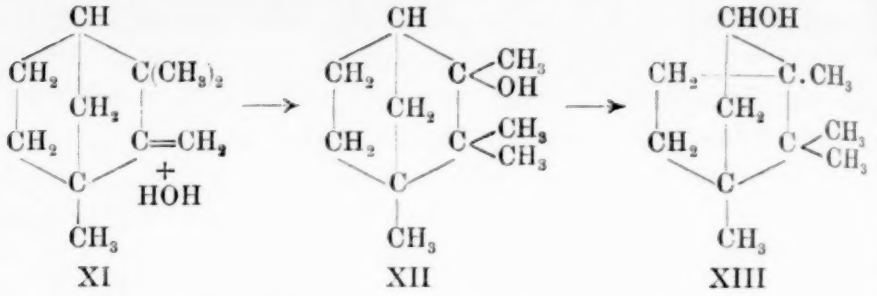
X

Bei der Verbreiterung unserer Untersuchungen sind wir naturgemäß zu dem Problem der Darstellung anderer substituierten Homologen des Camphers, und zwar zuerst der Phenylderivate, übergegangen. Sowohl die geringen Ausbeuten an tertiärem Phenylbornylalkohol, wie auch andere Schwierigkeiten nötigten Frl. Ordinsky, die die ersten Versuche in dieser Richtung machte, viel Mühe und Zeit aufzuwenden, um sicher festzustellen, daß auch hier die Reaktion ganz ähnlich verläuft. Jedoch wurde diese Arbeit vorderhand nicht zu Ende geführt. Das geschah einerseits wegen des Erscheinens der erwähnten Arbeit von Bredt und andererseits veranlaßten uns die in unserem Laboratorium beobachteten neuen Tatsachen an der Richtigkeit der von uns und von Bredt angenommenen Struktur des Methylisoborneols (X) zu zweifeln.

Die Überprüfung der Frage nach der Struktur des Methylisoborneols aus Methylcamphen und seiner nächsten Derivate konnten wir erst im Jahre 1927 beenden.[1]) Es erwies sich, daß alle diese Substanzen kein tertiäres Wasserstoffatom enthalten, so daß die vierte Methylgruppe nur die Stellung 4 in ihnen einnehmen kann. Wir schlugen daher das folgende Schema für den Übergang des α-Methylcamphens (XI) zum 4-Methylisoborneol (XIII) dieser Arbeit vor.

---

[1]) S. Nametkin und Lydia Brüssoff, Ann. Chem. **459**, 144 (1927).



Nachdem das Problem der Struktur des Methylisoborneols und seiner von uns und teilweise von Bredt erhaltenen Derivate gelöst war, kam wieder die Frage wegen der anderen, in gleicher Weise erhaltenen substituierten Homologen des Camphers und zuerst des Phenylcamphers an die Reihe. Darum gingen wir von neuem an die Darstellung des tertiären Phenylbornylalkohols und an die Untersuchung seiner Umwandlungen heran, und um so ausführlicher, da Bredt in seiner oben erwähnten Arbeit nur eine ganz kurze Beschreibung, eigentlich nur eine Aufzählung der von ihm erhaltenen Campherderivate gibt. In der vorliegenden Arbeit haben wir die folgenden Derivate des Phenylcamphers beschrieben:

1. Den tertiären Phenylbornylalkohol.
2. α-Phenylcamphen.
3. Phenylisoborneol aus α-Phenylcamphen.
4. β-Phenylcamphen.
5. Phenylcampher.
6. Phenylcamphan.

Aus dem oben Angeführten erhellt, daß das wichtigste Problem dieser Arbeit die Ortbestimmuug der Phenylgruppe im Phenylisoborneol und in den Produkten der weiteren Umwandlungen dieses Alkohols war. Dazu wählten wir die Methode, die von S. Nametkin und L. Brüssoff beim Methylisoborneol mit gutem Erfolge angewendet wurde. Von dem Keton, in diesem Falle von dem Phenylcampher ausgehend, kamen wir zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Phenylcamphan, und unterwarfen diesen einem langdauernden Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure nach M. Konovaloff. Wenn das Phenylcamphan ein tertiäres Wasserstoffatom, das heißt die Gruppe $CH.C_6H_5$ enthielt, so müßte sich unter den

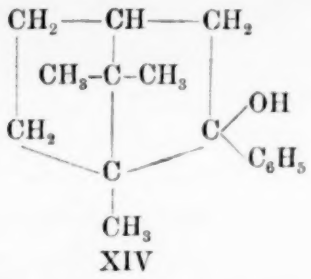
Produkten der Nitrierung die tertiäre Nitroverbindung befinden. Diese Ansicht wird durch das gesamte experimentelle Material über die Nitrierung der verschiedenen gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht nur der Fettreihe, sondern auch der cyclischen (Naphthene) und bicyclischen Kohlenwasserstoffe bestätigt. Von ganz besonderem Interesse ist in dieser Richtung die Nitrierung des Phenylcyclohexans, dessen Reaktion vor einigen Jahren von N. Kurssanoff[1]) untersucht wurde. Dieser Forscher zeigte, daß das wichtigste Reaktionsprodukt bei der Nitrierung jenes Kohlenwasserstoffs mittels verdünnter Salpetersäure die tertiäre Nitroverbindung (1,1)-Phenylnitrocyclohexan ist. Die Nitrierung unseres Phenylcamphans gab jedoch ganz andere Resultate. Trotz langdauernden Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure wurde keine Spur des tertiären Nitroproduktes erhalten. Da die gesamte Nitroverbindung restlos in Lauge löslich war, ist die sekundäre Nitroverbindung fast das einzige Produkt der Nitrierung des Phenylcamphans; die Pseudonitrolreaktion bestätigte diese Meinung durchaus.

Die Resultate der Nitrierung des Phenylcamphans zeigen mit voller Sicherheit, daß dieser Kohlenwasserstoff und deshalb auch die zu seiner Darstellung benutzten Produkte, der Phenylcampher und Phenylisoborneol, kein tertiäres Wasserstoffatom enthalten, mit anderen Worten, daß sie die Gruppierung $>CH.C_6H_5$ nicht besitzen. Diese Feststellung bestimmt nicht nur den Ort der Phenylgruppe, sondern auch den ganzen Mechanismus der Hydratation des α-Phenylcamphens aus dem tertiären Phenylbornylalkohol. Sicherlich haben wir hier eine Reihe Umwandlungen, die dem Übergange vom α-Methylcamphen zum 4-Methylisoborneol ganz ähnlich sind und die in der erwähnten Arbeit von S. Nametkin und L. Brüssoff aufgeklärt wurden. Für den Fall der phenylierten Camphersderivate können diese Umwandlungen durch folgendes Schema dargestellt werden.

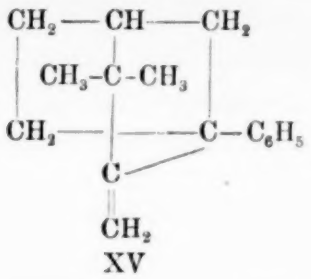
I. Der Übergang des tertiären Phenylbornylalkohols (XIV) in Phenylcamphen (XV):

---

[1]) Ann. Chem. 318, 309 (1901).

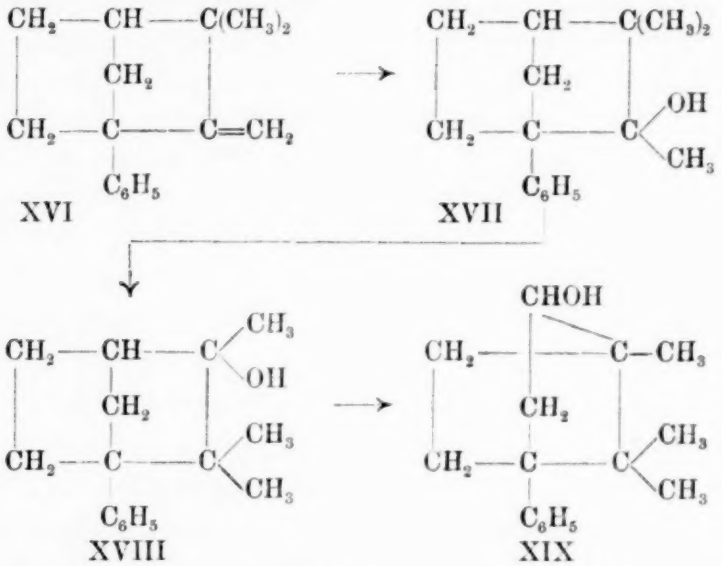


XIV



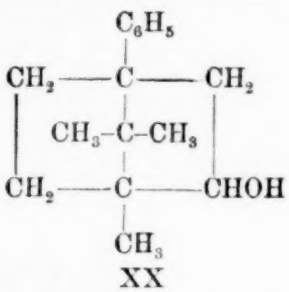
XV

II. Die Umwandlung des α-Phenylcamphens (XV—XVI) in Phenylisoborneol (XIX):



XVI XVII XVIII XIX

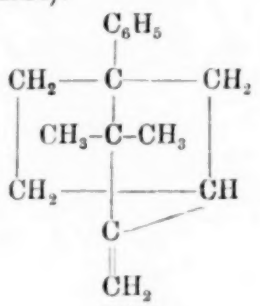
Das Hydratationsprodukt des α-Phenylcamphens muß also die Struktur des 4-Phenylisoborneols haben (XX), und die Struktur seiner nächsten Derivate, wie des Phenylcamphers und Phenylcamphans, wird dadurch sicher bestimmt.



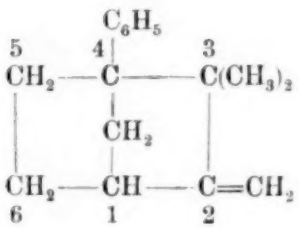
XX

Damit ist aber die Untersuchung der verschiedenen Derivate des 4-Phenylisoborneols noch lange nicht vollendet, sondern streng genommen erst begonnen. Die Untersuchung der Produkte

der Wasserabspaltung aus 4-Phenylisoborneol ist eine der Arbeitsrichtungen, die besonders interessante Resultate verspricht. Diese wie auch die bei der Hydratation des Phenylcamphens stattfindenden Umlagerungen sind dazu notwendig, nur müssen sie in der umgekehrten Reihenfolge, das heißt von XIX zu XVI, durchgeführt werden. Es ist aber auch eine andere Richtung dieser Reaktionen denkbar. Man könnte sich vorstellen, daß auch hier, wie bei der Dehydratation des 4-Methylisoborneols, eine Pinakolinumlagerung nach dem vereinfachten Typus vor sich geht, infolge der nicht α-, sondern β- oder 4-Phenylcamphen nach dem folgenden Schema entstehen würde (XXI bis XXII):



XXI



XXII

Da wir bei dieser Reaktion auch wirklich einen neuen, nicht flüssigen wie α-Phenylcamphen, sondern einen krystallinischen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ erhielten, so muß man zu dem Schluß kommen, daß die erwähnte Reaktion in der gezeigten Richtung verläuft, und daß der krystallinische Kohlenwasserstoff höchstwahrscheinlich die Struktur des β- oder 4-Phenylcamphens (XII) besitzt. Der Umstand, daß dieses neue Phenylcamphem sich bei der Hydratation wieder leicht in das ursprüngliche 4-Phenylisoborneol (XX) verwandelt, bestätigt diese Ansicht. Die nähere Erforschung dieses Kohlenwasserstoffs und anderer Derivate des Phenylcamphers bildet das Ziel weiterer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Tertiärer Phenylbornylalkohol (III)

Bei der Darstellung des tertiären Phenyl-bornyl-Alkohols aus Campher und Phenylmagnesiumbromid nach Grignard

macht sich die geringe Ausbeute an dem gewünschten Reaktionsprodukt unliebsam bemerkbar, die 20—30% der Theorie nicht überschreitet. Ungefähr die gleichen Ausbeuten an tertiärem Alkohol wurden auch von anderen Forschern bei dieser Reaktion beobachtet. Auf Grund der Untersuchungen von Forster[1]) und besonders von M. Bredt-Savelsberg[2]) könnte man vermuten, daß die Ursache so geringer Ausbeute in der Fähigkeit des Camphers begründet ist, in den Lösungen nicht nur in der Keton-, sondern auch in der Enolform zu existieren.[3])

Nach den Ergebnissen der Arbeiten von M. Bredt-Savelsberg steht der Prozentgehalt an Enolform des Camphers in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel sowie von anderen Bedingungen. Mit Phenylmagnesiumbromid in absolutem Äther erhält man z. B. 21.4% der Enolform. Um den Gehalt an Enol zu senken und damit die Ausbeute an tertiärem Alkohol zu vergrößern, versuchten wir den Äther durch andere Lösungsmittel wie Benzol oder Pyridin in Gegenwart nur geringen Mengen Äthers zu ersetzen, jedoch ohne Erfolg.

Man erhält bei der Darstellung des Phenylbornylalkohols nebenher immer erhebliche Menge vom Biphenyl.

Wenn man zur Isolierung des reinen tertiären Phenylbornylalkohols das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, geht das Biphenyl mit dem nicht in Reaktion getretenen Campher über. Destilliert man dann nach Bredt den Campher mit Wasserdampf über, wobei der tertiäre Alkohol fast quantitativ Wasser abspaltet, so bleibt das Biphenyl bei dem Phenylcamphen. Da aber die Siedepunkte der beiden Kohlenwasserstoffe sehr nahe beieinander liegen, sind sie schwer zu trennen.

Obgleich das Abdestillieren des Camphers im Vakuum viel Arbeit macht, ist das doch anscheinend die einzige Methode zur Darstellung des reinen tertiären Phenylbornylalkohols.

---

[1]) Soc. 79, 644 (1901).

[2]) Ber. 50, 262 (1917); Dies. Journ. 107, 65 (1924).

[3]) Nicht ohne Interesse ist das Faktum, daß die Lösungen des Camphers keine für die Enole charakteristischen Färbungen mit $FeCl_3$ geben.

Sdp. 173—174° bei 16—17 mm; Schmp. 41°. Farblose kristallinische Masse.

0,1294 g gaben 0,3968 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{21}OH$:		Gefunden:
C	83,41	83,63 %
H	9,63	9,53 „

Nach Haller und Bauer liegt der Siedepunkt dieses Alkohols bei 157—158° (12 mm); Schmp. 40—41°. Nach Bredt ist der Sdp. 119—120° bei 2—2,5 mm, Schmp. 41°.

α-Phenylcamphen (XV—XVI)

Zur Darstellung des reinen α-Phenylcamphens muß man von dem krystallinischen Alkohol ausgehen. Die Wasserabspaltung wurde von Haller und Bauer mittels Brenzweinsäure ausgeführt. Bredt benutzte dazu den Kaliumbisulfat. Wir führten die Dehydratation des tertiären Alkohols durch Erhitzen mit 50 prozent. Schwefelsäure bei 70—80° und auch mit Bisulfat bei 150—160° aus. Im letzteren Fall entsteht, wie es scheint, einheitliches Produkt.

α-Phenylcamphen stellt eine fast farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit dar; $Sdp._{9,5}$ 131°, $Sdp._{16}$ 147°.

$d_4^{20} = 0{,}9795$; $n_{20} = 1{,}5447$.

Mol.-Refr. für $C_{16}H_{20}$: Ber. 67,62 Gef. 67,85

0,1250 g gaben 0,4145 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}$:		Gefunden:
C	90,50	90,44 %
H	9,50	9,41 „

Essigester des 4-Phenylisoborneols

1 Teil 4-Phenylcamphen wurde (nach Bertram und Walbaum) mit 2,5 Teilen Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure im Laufe von 6 Stunden auf 50—60° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen. Dabei fiel der Essigester als schweres Öl aus, das allmählich krystallisierte. Das beigemischte Biphenyl hindert sehr das Krystallisieren der Substanz. Die Ausbeute an Ester war ungefähr 50 %, was mit Bredts Angaben übereinstimmt. Da wir aber ebenso wie Bredt fast ausschließlich mit einem stark durch

Biphenyl verunreinigten α-Phenylcamphen operierten, muß die wahre Ausbeute an Ester viel größer sein.

Der Essigester des 4-Phenylisoborneols stellt eine farblose krystallinische Substanz dar. Nach Trocknen auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Ligroin liegt sein Schmelzpunkt bei 87°. Bredt gibt denselben Schmelzpunkt und den Sdp. 137° bei 2 mm. Unser Versuch, den Ester bei höherem Druck (10 mm) zu destillieren, schlug fehl, der Ester zersetzte sich in Essigsäure und den ungesättigten Kohlenwasserstoff.

0,1333 g gaben 0,3888 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_2$:		Gefunden:
C	79,36	79,55 %
H	8,89	8,84 „

4-Phenylisoborneol (XX)

Wir erhielten diesen sekundären Alkohol durch Kochen seines Essigesters auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich der Alkohol in fast theoretischer Ausbeute als krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol erhielten wir 4-Phenylisoborneol in farblosen nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 115,5—116°. Bredt gibt denselben Schmelzpunkt (115—116°) an.

0,1210 g gaben 0,3687 g CO_2 und 0,1038 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{21}OH$:		Gefunden:
C	83,41	83,10 %
H	9,63	9,60 „

4- oder β-Phenylcamphen (XXII)

Um aus 4-Phenylisoborneol Wasser abzuspalten, erhitzten wir den Alkohol 5 Stunden lang im Ölbad bei etwa 150 bis 160° mit dem doppelten Gewicht von Kaliumbisulfat. Nach der Beendigung des Erhitzen wurde zu der erkalteten Masse kaltes Wasser hinzugefügt, das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert und der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Aus 20 g 4-Phenylisoborneol wurden 7 g Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 128—129° bei 7 mm gewonnen.

$$D_4^{20} = 0{,}9919; \quad n_{20} = 1{,}5449.$$

Beim Abkühlen erstarrte der Stoff zu einer farblosen krystallinischen mit etwas Öl durchsetzten Masse. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol hatte der Kohlenwasserstoff den Schmp. 32,5°.

0,1011 g gaben 0,3352 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}$:		Gefunden:
C	90,50	90,42 %
H	9,50	9,40 „

Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes mit denen des α-Phenylcamphens läßt keinen Zweifel, daß hier ein neuer Kohlenwasserstoff, β-Phenylcamphen, vorliegt. α-Phenylcamphen kann sich auch, wie oben erwähnt, aus dem 4-Phenylisoborneol bilden; das tritt wahrscheinlich auch ein, da bei der Wasserabspaltung aus 4-Phenylisoborneol neben dem krystallinischen β-Phenylcamphen auch eine gewisse Menge eines öligen Stoffes, wie es scheint α-Phenylcamphen, erhalten wird.

Zur Feststellung der Eigenschaften des β-Phenylcamphens wurde der Kohlenwasserstoff mittels Essigsäure nach Bertram und Walbaum in den Essigester umgewandelt. Bei der üblichen Arbeitsweise wurden aus 1,5 g β-Phenylcamphen 0,6 g des krystallinischen Esters gewonnen. Sein Schmelzpunkt war identisch mit dem Schmelzpunkt des oben beschriebenen Essigesters des 4-Phenylisoborneols (87—88°). Bei der Umsetzung von 0,5 g des aus β-Phenylcamphen gewonnenen Esters mit der alkoholischen Lauge entstand ein Alkohol vom gleichen Schmelzpunkt 115—116° wie bei dem 4-Phenylisoborneol. Auch ein Gemisch gleicher Mengen dieser beiden Alkohole hatte denselben Schmelzpunkt, so daß an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Auf diese Weise wurde bewiesen, daß sich bei Hydration des β-Phenylcamphens derselbe Alkohol wie bei der Hydratation des α-Phenylcamphens, nämlich 4-Phenylisoborneol bildet

4-Phenylcampher

Als die beste Methode des Überganges zu diesem Keton erwies sich die Oxydation des 4-Phenylisoborneols mit Chromsäure.

12 g 4-Phenylisoborneol wurde zu 4,5 g Chromsäure in Essigsäurelösung hinzugefügt und eine Stunde lang auf dem

Wasserbade erhitzt. Dann wurde die Mischung in kaltes Wasser gegossen, der ausgeschiedene Phenylcampher abgesaugt und mit Wasser gewaschen; Ausbeute an Keton 9 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der 4-Phenylcampher bei 67,5—68°. Für denselben Stoff gibt Bredt den Schmp. 68° an. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert 4-Phenylcampher in schönen langen, schräg abgeschnittenen Prismen.

0,1028 g gaben 0,3185 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O$:		Gefunden:
C	84,15	84,50 %
H	8,84	8,84 „

Die Bildung des Semicarbazons des 4-Phenylcamphers verläuft in Gegenwart von Wasser ziemlich langsam. Erst nach Verlauf von 5—6 Tagen zeigten sich die ersten Drusen des Semicarbazons. Im ganzen wurde das Gemisch 20 Tage lang stehen gelassen. Die aus der Lösung abgeschiedenen einzelnen Krystalle hatten die Form von länglichen Prismen (0,5 cm lang und mehr), die meistens zu Drusen vereinigt waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schmolz das Semicarbazon bei 189—190° in vollem Einklang mit Bredts Angaben.

Um das Hydrazon des 4-Phenylcamphers zu gewinnen, wurde das Keton (12 g) mit Hydrazinhydrat (8 g) im Einschmelzrohre 8 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein schneeweißer Stoff, wurde in der Menge von 12 g (94 % der Theorie) erhalten. Das Hydrazon ist im Wasser nicht löslich, wenig in Äther, reichlich in Methylalkohol. Der Schmelzpunkt des gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Hydrazons ist 119,5—120°.

4-Phenylcamphan und seine Nitrierung

Wir erhielten diesen Kohlenwasserstoff durch Zersetzung des Hydrazons des 4-Phenylcamphers nach der katalytischen Methode von N. M. Kischner und L. Wolff. Das Hydrazon (10 g) wurde 3 Stunden lang auf 180—190° im Einschmelzrohre erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde starker Druck beobachtet. Nach erneutem Erhitzen des Rohres bis 200—205° entstand kein neuer Druck. Das Reaktionsprodukt wurde mit

Wasser verdünnt, die ölige Schicht mit Äther extrahiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels die Substanz im Vakuum destilliert. Die Ausbeute am Kohlenwasserstoff war 7,6 g, d. h. 85,5 %. Sdp. 147,5—148° bei 14 mm. Schmp. 13,5°.

$d_4^{20} = 0{,}9817$, $n_{20} = 1{,}5387$.

Mol.-Refr. für $C_{16}H_{22}$: Ber. 68,09 Gef. 68,32.

0,1092 g gaben 0,3595 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{22}$:		Gefunden:
C	89,64	89,79 %
H	10,36	10,30 „

6,7 g Phenylcamphan wurden mit 30 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,075) in einem Einschmelzrohr 18 Stunden lang auf 135—140° erhitzt; dann wurde das Erhitzen auf 140 bis 145° mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 noch 30 Stunden lang fortgesetzt. Das Verfahren wurde alle 6 Stunden unterbrochen, um die Gase entweichen zu lassen. Beim Öffnen des Rohres wurde starker Druck beobachtet. Während der Nitrierung des Kohlenwasserstoffs wurde die ölige Schicht immer schwerer und sank zuletzt auf den Boden des Rohres. Von diesem von der Salpetersäure abgetrennten und mit Wasser gewaschenem Öl wurden 6,3 g gewonnen. Das Öl wurde mit warmer alkoholischer Lauge sorgsam durchgearbeitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert und die wäßrig-alkoholische Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Man erhielt folgende Resultate:

1. Nach dem Sättigen mit Kohlensäure hatte sich aus der wäßrig-alkoholischen Lösung eine schwere Schicht, die sekundäre Nitroverbindung, in einer Menge von 4,4 g abgeschieden. Also war das sekundäre Nitrophenylcamphan das Hauptprodukt der Reaktion. Es bildet ein auch in der Kälte nicht krystallisierbares Öl, das die Pseudonitrolreaktion gibt und sich beim Erhitzen vollständig in Lauge löst.

2. Außer dem sekundären Phenylnitrocamphan wurden 1,8 g eines in Alkali unlöslichen Öles erhalten. Die qualitative Reaktion auf Stickstoff gab ein negatives Resultat. Daraus schließen wir, daß bei der Nitrierung des Phenylcamphans keine tertiäre Nitroverbindung erhalten wird. Dieses Resultat entscheidet über den Ort der Phenylgruppe in Phenylcamphan, wie das schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde.

Beim Erhitzen des in Alkali unlöslichen Öles blieb der gtößte Teil desselben bei 160° (17 mm) undestilliert. Da wir bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf gesättigte bicyclische Kohlenwasserstoffe neben den Nitroverbindungen immer die Bildung der entsprechenden Ketone beobachteten, durften wir annehmen, daß wir auch hier ein Keton, nämlich den Phenylcampher, vor uns hätten. Der Theorie nach wäre es jedoch möglich, daß die Einwirkung der Salpetersäure auf das 4-Phenylcamphan in zwei verschiedenen (α- oder β) Richtungen verliefe, was einerseits zu dem ursprünglichen 4-Phenyl-α-campher, andererseits zum 4-Phenyl-β-campher führen würde (vgl. XX).

Bei der Umsetzung dieses stickstofffreien Öls mit Semicarbazid gelang es nicht nur, die oben entwickelten Vorstellungen über seine chemische Natur, sondern auch die Struktur des erhaltenen Ketons festzustellen. Bei längerem Stehen des Öles mit der Semicarbazidlösung schieden sich 0,6 g Semicarbazon in undeutlich krystallinischer Form aus. Nach halbstündigem Kochen mit aktiver Kohle wurde das Produkt aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete dann große, nadelförmige, zu Drusen vereinigte Krystalle. Im Aussehen waren sie von dem Semicarbazon des 4-Phenyl-α-camphers nicht zu unterscheiden. Das Semicarbazon schmolz, ebenso wie das Semicarbazon des 4-Phenyl-α-camphers ohne Zersetzung bei 189—190°. Denselben Schmelzpunkte zeigte auch die Mischung gleicher Mengen der beiden Semicarbazone.

0,1156 g gaben 14,8 ccm N bei 9° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{23}ON_3$:		Gefunden:
N	14,74	14,93 %

Man kann es daher als sicher ansehen, daß das bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf 4-Phenylcamphan entstandene Keton den 4-Phenyl-α-campher vorstellt. Somit wird bei der Einwirkung der Salpetersäure auf diesen Kohlenwasserstoff die α-ständige Methylengruppe angegriffen; also die gleiche Stelle wie bei dem nicht substituierten Camphan, für das wir den entsprechenden Beweis schon vor längerer Zeit in unserem Laboratorium geführt haben.[1])

[1]) S. Nametkin, ЖК 47, 409 (1915).

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für medizinische Chemie in Wien

Zur Kenntnis der „Methanol-trisulfosäure“

Von **Paul Fantl** und **Julius Fisch**

(Eingegangen am 30. Oktober 1929)

Vor kurzer Zeit hat Raschig[1]) die Streitfrage nach der Konstitution der Carbonyl–Bisulfitverbindungen wieder aufgenommen. Neue Tatsachen haben diesen Forscher bestimmt, die Bisulfitverbindungen als echte Sulfonsäuren aufzufassen, also mit direkter Bindung des Schwefels an Kohlenstoff zum Unterschied der bislang angenommenen Konstitution, wonach Schwefel unter Vermittlung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden sein sollte, d. h. daß diese Verbindungsklasse Ester der schwefligen Säure darstellen.

Eigentlich stehen heute der Raschigschen Auffassung nur zwei Verbindungen im Wege. Die eine, als α-Oxy-isopropyl-sulfosäure Schroeters[2]), die zweite als Oxy-methantrisulfosäure v. Pechmanns.[3]) Beide Verbindungen werden als ziemlich stabil bezeichnet, während normale Bisulfitverbindungen leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen. Raschig fand, daß nach der von Schroeter aufgefundenen Reaktion nicht die Oxysäure selbst, sondern der entsprechende Methyläther gebildet wird.

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}SO_3Na\\SO_3Na\end{matrix} + NaOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}SO_3Na\\O-CH_3\end{matrix} + Na_2SO_3$$

Erst beim Verseifen entsteht Oxy-isopropyl-sulfosäure (Acetonbisulfit), die leicht in Aceton und schweflige Säure zerfällt.

[1]) Raschig, Ber. **59**, 859, 2025 (1926); Raschig u. Prahl, Ber. 61, 179 (1928); Ann. Chem. **442**, 265 (1626).

[2]) Schroeter, Ann. Chem. **418**, 248 (1918).

[3]) v. Pechmann, Ber. **28**, 2374 (1898).

Schroeter[1]) hat im vorigen Jahre seine Versuche wieder aufgenommen und bleibt im Gegensatz zu Raschig bei der Ansicht, daß die von ihm erhaltene Verbindung eine wahre Oxy-sulfosäure darstellt, und nicht in ihre Komponenten (Aceton und Schweflige Säure) zerfällt.

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}SO_2OC_6H_5\\SO_2OC_6H_5\end{matrix} + 3\,NaOH = (CH_3)_2C\begin{matrix}OH\\SO_2ONa\end{matrix} + SO_3Na_2 + 2\,C_6H_5OH$$

Die bereits obengenannte Oxy-methan-trisulfosäure, vor langer Zeit dargestellt, ist bisher in ihrer Konstitution unwidersprochen geblieben. Diese Verbindung ist durchaus beständig, was nach Raschig von einer Oxy-methan-sulfosäure nicht zu erwarten ist. Es war daher von Interesse, diese Verbindung erneut darzustellen und ihre Eigenschaften zu prüfen. Denn wenn schon Oxy-methan-monosulfosäuren unbeständig sind, so müßte erst recht eine Oxy-methan-trisulfosäure leicht zerfallen. Das Kaliumsalz der v. Pechmannschen Verbindung läßt sich leicht erhalten und stellt eine schön krystallisierende Verbindung dar. Man kann dieses Salz mit verdünnten Säuren wie mit verdünnten Alkalien kochen, in beiden Fällen tritt keine nennenswerte Veränderung auf. Metallbestimmungen im Kalium- und Bariumsalz ließen es möglich erscheinen, daß es sich nicht um eine Oxy-, sondern um die Methan-tri-sulfosäure handelt. Wahrscheinlich wurde diese Annahme, als es gelang, über das Bariumsalz die freie Säure zu isolieren, die eine durchaus beständige, sehr hygroskopische Verbindung ist und einen Schmp. von etwa 150° zeigt, in Übereinstimmung mit der von Bagnall[2]) bereits beschriebenen Methan-trisulfosäure. Bewiesen wurde schließlich diese Ansicht durch die Bestimmung des Silbergehaltes im wasserhaltigen und im wasserfreien Silbersalz.

Es entsteht also aus diazo-methan-disulfosaurem Kali und Bisulfit nicht methanol-, sondern methan-trisulfosaures Kalium.

$$(KO_3S)_2C\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} + KHSO_3 = CH(SO_3K)_3 + N_2$$

[1]) Schroeter, Ber. **61**, 1616 (1928).
[2]) Bagnall, Soc. **75**, 278.

Wir wollen nicht vergessen, daß diese Untersuchung noch zu Lebzeiten von weiland Prof. Emil Fromm durchgeführt und von ihm mit größtem Interesse verfolgt wurde.

Beschreibung der Versuche

Kaliumsalz der „Methanol-trisulfosäure“ (methan-trisulfosaures Kalium)

Die Darstellung des Kaliumsalzes erfolgte nach den Angaben v. Pechmanns.[1])

0,1289 g verlieren bei 110° 0,0062 g Wasser.
0,1176 g verlieren bei 110° 0,0056 g Wasser.
0,1268 g gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0847 g K_2SO_4.
0,1289 g gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0855 g K_2SO_4.

Berechnet für $COH(SO_3K)_3$, H_2O: H_2O 4,45; K 29,00 %.
„ „ $CH(SO_3K)_3$, H_2O: H_2O 4,64; K 30,19 „ .
Gef.: H_2O 4,81 4,76; K 29,97 29,77 %.

Methan-trisulfosaures Barium

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge heißer $BaCl_2$-Lösung erhalten; krystallisiert aus viel salzsaurem Wasser; das Krystallwasser wird erst bei 160° vollständig abgegeben.

0,1718 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0258 g H_2O.
0,1439 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0213 g H_2O.
0,1045 g, 0,1313 g gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0670 g, 0,0834 g $BaSO_4$.

Berechnet für $[COH(SO_3)_3]_2Ba_3$, $9H_2O$: H_2O 14,57; Ba 37,04 %.
„ „ $[CH(SO_3)_3]_2Ba_3$, $9H_2O$: H_2O 15,00; Ba 38,16 %.
Gef.: H_2O 15,02 14,80; Ba 37,73 37,38 %.

Methan-trisulfosaures Silber

10 g Ba-Salz der Methan-trisulfosäure werden in heißem Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge n-H_2SO_4 versetzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert und das Filtrat mit überschüssigem feuchten Ag_2O 2 Stunden geschüttelt. Der Überschuß an Ag_2O wurde abfiltriert, das Filtrat eingeengt und das Silbersalz mit Alkohol gefällt; farblose Kristalle in Wasser leicht löslich.

---

[1]) v. Pechmann, Ber. 28, 2381 (1896).

0,1325 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0041 g H_2O.
0,1625 g gaben, bei 160° getrocknet, 0,0051 g H_2O.
0,2151 g verbrauchten 10,91 ccm n/10-KCNS.
0,1843 g gaben 0,1326 g AgCl.
0,1077 g (krystallwasserfrei) verbrauchten 5,62 ccm n/10-KCNS.

Berechnet für $CH(SO_3Ag)_3H_2O$: H_2O 3,03; Ag 54,41 %.
„ „ $COH(SO_3Ag)_3H_2O$: H_2O 2,95; Ag 52,98 %.
Gef.: H_2O 3,09 3,14; Ag 54,72 54,04 %.
Berechnet für $CH(SO_3Ag)_3$: Ag 56,10 %.
„ „ $COH(SO_3Ag)_3$: Ag 54,59 %; Gef.: 56,29 %.

Methan-trisulfosäure

5 g Ba-Salz werden in viel heißem Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt. Nach dem Erkalten wurde vom $BaSO_4$ abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur über konz. H_2SO_4 vom Wasser vollständig befreit. Nach mehreren Tagen hinterbleiben lange farblose Nadeln, welche an die Luft gebracht, sehr bald zerfließen. Die Säure löst sich unzersetzt spielend in Wasser und Alkohol auf und verhält sich in dieser Lösung wie eine starke Säure. Eine sehr rasch vorgenommene Schmelzpunktbestimmung ergab etwa 150°. Wegen der außerordentlich großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit war eine Analyse nicht durchführbar. Bagnall gibt als Schmelzpunkt der Methan-trisulfosäure 150 bis 153° an.

Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für medizinische Chemie in Wien

Guanidino-Äthylalkohol

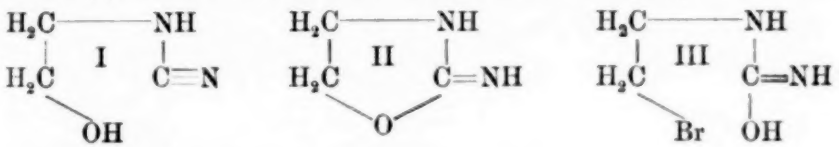
Von **Emil Fromm**†
unter Mitarbeit von **Paul Fantl** und **Julius Fisch**

(Eingegangen am 30. Oktober 1929)

Fromm hat vor einigen Jahren mit Honold[1]) aus Natriumcyanamid und Äthylen-chlorhydrin eine als „Cyanamido-Äthylalkohol" bezeichnete Substanz erhalten:

$$NC.N{:}Na_2 + Cl.CH_2.CH_2OH + H_2O = NaCl + NC.NH.CH_2.CH_2OH + NaOH$$

Bald darauf[2]) wurde aber gezeigt, daß dieser Stoff ein 2-Amidooxazolin (II) ist, denn er erwies sich identisch mit einer von Gabriel[3]) hergestellten Substanz, die der Autor aus Kaliumcyanat und bromwasserstoffsaurem Bromäthylamin erhalten hatte. Dieser Stoff muß nach seinen beiden Synthesen ringförmige Struktur haben, da er sowohl aus Cyan-amido-äthylalkohol (I) als auch aus Bromäthyl-harnstoff (III) entsteht:



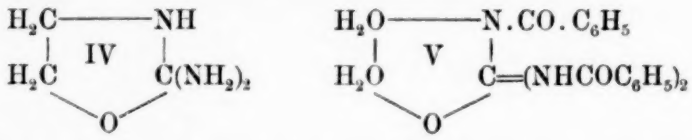
Das Chlorhydrat dieser Substanz addiert, wie schon Fromm und Honold gezeigt haben, ein Molekül Ammoniak und führt zum Guanidino-äthyl-alkohol:

$$NC.NH.CH_2.CH_2.OH + NH_3 = HN{:}C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.OH.$$

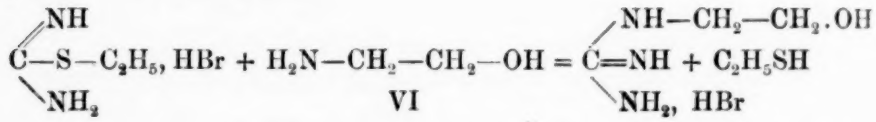
Nachdem erkannt war, daß der genannte „Cyanamido-äthylalkohol" ein Oxazolin ist, formulierten Fromm und Frieder

[1]) **Ber. 55**, 902 (1922).
[2]) **Ann. Chem. 442**, 130 (1925).
[3]) **Ber. 22**, 1139 (1889).

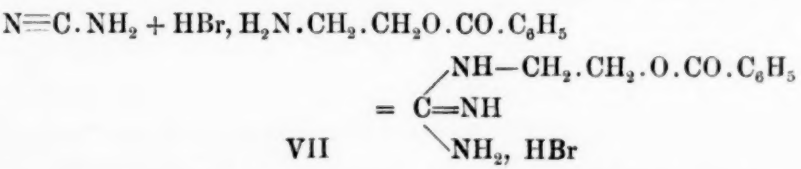
das Salmiak-additionsprodukt (IV) und dessen Tribenzoat (V) folgendermaßen:



Der nach der Formulierung von Fromm und Frieder noch fehlende Guanidino-äthylalkohol konnte nach der Synthese von Wheeler[1]) aus Aminoäthanol und Äthylpseudo-thioharnstoff-hydrobromid entstehen:



Als man aus dem Reaktionsprodukt den vermeintlichen Guanidino-äthyl-alkohol als Benzoat isolierte, erhielt man dasselbe Tribenzoat, das Fromm früher in der Hand hatte. Demnach müßte sich entweder der nach jener Gleichung entstandene Stoff zu Diamino-oxazolidin (IV) ringförmig kondensiert haben, oder der μ-Amino-oxazolidinring war bei der Einwirkung von Salmiaklösung zum Guanidino-äthyl-alkohol aufgesprengt worden. Die Entscheidung gelingt auf folgendem Wege: Nach Gabriel[2]) erhält man aus Bromäthyl-benzamid, Amino-äthyl-o-benzoat. (Zur Charakterisierung dieser Substanz wurden mit Senfölen die gut krystallisierenden Sulfoharnstoffe hergestellt.) Das Amino-äthyl-o-benzoat addiert, wie zu erwarten, Cyanamid zum Guanidino-äthylalkohol-o-benzoat:

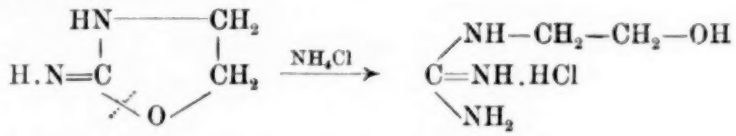


Hier kann gar kein Zweifel sein, daß tatsächlich das Benzoat des Guanidino-äthyl-alkohols mit offener Kette vorliegt. Man müßte denn die unwahrscheinliche Annahme machen, daß die Benzoylgruppe ebenso wie ein Wasserstoffatom gewandert sein könnte. Benzoyliert man das Monobenzoat weiter, so kommt

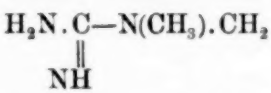
[1]) Wheeler u. Jamieson, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1467.
[2]) Ber. 23, 2495 (1890).

man zu demselben Tribenzoat, daß bereits Fromm in Händen gehabt hat und dieses muß nun tatsächlich das Tribenzoat des Guanidino-äthylalkohols sein und nicht das eines Diamino-oxazolidins.

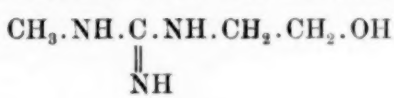
Es steht demnach fest, daß bei der Einwirkung von Cyanamid auf Äthylenoxyd ein ringförmiges μ-Amido-oxazolin entsteht und ebenso ist es zweifellos, daß dieser Ring mit Salmiak aufgespalten wird.



Der Stoff, den bereits Fromm und Honold als Guanidino-äthylalkohol angesprochen haben, hat tatsächlich eine offene Kette und ist nicht ein Ring, wie Fromm und Frieder später behauptet haben. Da kein Grund vorliegt, daß Methyl-aminchlorhydratlösung auf μ-Amino-oxazolin wesentlich anders wirkt, als Salmiaklösung, so muß der Stoff, den Fromm und Frieder als 2-Methyl-diamino-oxazolidin beschrieben haben, als Methyl-guanidino-äthylalkohol angesprochen werden. Dieser Stoff ist ein Isomeres des Kreatinols von Schotte und Priewe[1])



und entspricht der Formel eines Meta-kreatinols



Beschreibung der Versuche

Allyl-Sulfoharnstoff des Aminoäthanol-o-Benzoates

Nach Gabriel[2]) wurde Bromäthyl-aminbromhydrat mit Benzoylchlorid behandelt und das erhaltene Produkt (β-Brom-äthyl-benzamid) durch Kochen mit Wasser in das Bromhydrat des Aminoäthanol-o-benzoates übergeführt. 2 g des erhaltenen Produktes wurden mit der äquimolekularen Menge Allylsenföl

[1]) Chem. Zentralbl. **1927**, II, 1079.
[2]) Gabriel, Ber. **22**, 2222 (1889); Ber. **23**, 2495 (1890).

und alkoholischer KOH $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Vom ausgefallenen KBr wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung eingeengt. Beim Erkalten fällt der Sulfoharnstoff in farblosen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Stoff bei 92°C. In analoger Weise wurde auch der Phenylsulfoharnstoff des Aminoäthanol-o-benzoates dargestellt. Farblose Nadeln Schmp. 108°.

Allylsulfoharnstoff des Aminoäthanol-o-benzoats:

0,1396 g gaben 0,3017 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.
3,843 mg gaben 0,346 ccm N bei 17° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2N_2S$:		Gefunden:
C	59,04	58,94%
H	6,11	6,18 „
N	10,60	10,37 „

Phenylsulfoharnstoff:

5,785 mg gaben 0,470 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2S$:		Gefunden:
N	9,33	9,41%

Tribenzoat des Guanidino-äthyl-alkohols.

S-äthyl-pseudo-thioharnstoff-hydrobromid wurde aus 1,6 g fein gepulvertem Thioharnstoff und 2,2 g Bromäthyl bereitet. Nach Stehen über Nacht wurde eine alkoholische Lösung von 5 g Aminoäthanol-o-benzoat-hydrobromid und 1,1 g KOH (1 Mol) zugefügt. Alsbald fiel KBr aus und der Geruch des Äthylmerkaptans trat auf. Am nächsten Tag wurde die Lösung von KBr filtriert und im Vakuum eingeengt. Nach vollständigem Verjagen des Alkohols wurde mit Sodalösung aufgenommen und benzoyliert. Es resultierte eine weiße schleimige Masse, die unter Alkohol fest wurde. Aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 156°. Eine Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit dem von Fromm und Honold beschriebenen Tribenzoat ergab keine Depression.

0,1315 g gaben 0,3347 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.
3,429 mg „ 0,309 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_4N_3$:		Gefunden:
C	69,37	69,42%
H	5,10	5,40 „
N	10,12	10,43 „

Pikrat des Guanidino-äthylalkohol-o-Benzoats (VII)

1 g Cyanamid wurde in absulut alkoholischer Lösung mit einer ebensolchen Lösung von 5 g Aminoäthanol-o-benzoat-hydrobromid 5 Stunden im Rohr auf 115° erhitzt. Ein Teil der Lösung wurde vom Alkohol vollständig befreit und mit Sodalösung aufgenommen und benzoyliert. Es resultierte das oben beschriebene Tribenzoat vom Schmp. 156°. Der Rest des Rohrinhaltes wurde mit einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nädelchen, Schmp. 186°.

0,1339 g gaben 0,2171 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.
0,1402 g „ 0,2244 g CO_2 „ 0,0446 g H_2O.
3,216 mg „ 0,525 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_3$, $C_6H_3O_7N_3$:		Gefunden:	
C	44,02	44,22	43,65 %
H	3,70	3,80	3,56 „
N	19,27	19,11	— „

Pikrat des Guanidino-äthylalkohols (VI)

Cyanamid und Aminoäthanol-bromhydrat in äquimolekularen Mengen wurden in absolut alkoholischer Lösung im Rohr 5 Stunden auf 115° erhitzt. Ein Teil des Rohrinhalts wurde vom Alkohol befreit und benzoyliert. Es wurde das mehrfach beschriebene Tribenzoat vom Schmp. 156° erhalten. Der Rest wurde mit Pikrinsäurelösung gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln, Schmp. 147°.

0,1255 g gaben 0,1498 g CO_2 und 0,0431 g H_2O.
5,568 mg „ 1,22 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_3H_9ON_3$, $C_6H_3O_7N_3$:		Gefunden:
C	32,52	32,55 %
H	3,64	3,84 „
N	25,30	24,95 „

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Ersatz von Brom durch Chlor in organischen Halogeniden

Von **Paul Pfeiffer** und **Bernd Eistert**

(Eingegangen am 27. November 1929)

Paul Pfeiffer und Robert Wizinger[1]) haben vor kurzem gezeigt, daß beim Ersatz von Wasserstoff durch Halogen in den Diaryläthylenen der Formel $R_2C{=}CH_2$ als Zwischenprodukte salzartige, farbige Verbindungen auftreten, entsprechend dem Schema:

$$R_2C{=}CH_2 \xrightarrow{2Br_2} [R_2C{-}CH_2Br]Br_3 \rightarrow R_2C{=}CHBr + HBr + Br_2;$$

sie haben dann unter Zugrundelegung dieser Tatsache eine neue Substitutionstheorie aromatischer Verbindungen entwickelt.

Uns interessierte nun die Frage, ob sich beim gegenseitigen Austausch von Halogenatomen ähnliche Zwischenprodukte nachweisen lassen. Wenn das auch nicht der Fall ist, so hat unsere Untersuchung doch einige interessanten Gesetzmäßigkeiten ergeben, die wir im folgenden mitteilen wollen.

Über den gegenseitigen Ersatz von Fluor, Chlor, Brom und Jod in organischen Halogeniden liegen bereits zahlreiche Beobachtungen vor, nach denen wir je nach der Natur des angewandten anorganischen Halogenids einen Austausch in der Richtung I oder II haben:

I $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$, II $J \rightarrow Br \rightarrow Cl \rightarrow F$.

Eine Umwandlung nach dem Schema I bewirken vor allem die Alkali- und Erdalkalihalogenide, die Aluminiumhalogenide und das Borjodid:

[1]) A. **461**, 132 (1928).

$CH_2Cl_2 \xrightarrow{NaJ} CH_2ClJ$ $\qquad$ $CH_3Cl \xrightarrow{AlBr_3} CH_3Br$

$CCl_4 \xrightarrow{LiJ} CJ_4$ $\qquad$ $CH_2Cl.CH_2Cl \xrightarrow{AlBr_3} CH_2Br.CH_2Br$

$CHCl_3 \xrightarrow{CaJ_2} CHJ_3$ $\qquad$ $CH_3.CCl_3 \xrightarrow{AlJ_3} CH_3.CJ_3$

$CCl_4 \xrightarrow{CaJ_2} CJ_4$ $\qquad$ $CCl_4 \xrightarrow{AlJ_3} CJ_4$

$CH_2Cl.CH_2Cl \xrightarrow{CaJ_2} CH_2J.CH_2J$ $\qquad$ $CCl_4 \xrightarrow{BJ_3} CJ_4$

usw.

Für das Schema II kommen die Silber- und Quecksilberhalogenide in Betracht, denen sich noch das Antimonfluorid anschließt:

$CH_2Cl_2 \xrightarrow{AgF} CH_2F_2$

$CH_3J \xrightarrow{AgF} CH_3F$

$CH_2{=}CH.CH_2J \xrightarrow{AgF} CH_2{=}CH.CH_2F$

$CH_3.CH_2.CH_2J \xrightarrow{HgCl_2} CH_3.CH_2.CH_2Cl$

$CH_2J.CH_2J \xrightarrow{HgCl_2} CH_2Cl.CH_2Cl$

$CHJ_3 \xrightarrow{HgCl_2} CHJ_2Cl \xrightarrow{HgCl_2} CHJCl_2$

$C_6H_5.CCl_3 \xrightarrow{SbF_3} C_6H_5.CF_3$

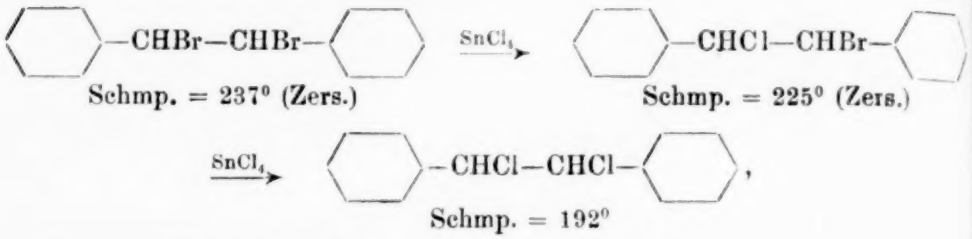
usw.

Leider fehlt bisher eine systematische Untersuchung auf diesem Gebiet, durch die erst die Frage entschieden werden kann, ob für die Richtung des Austausches in erster Linie Löslichkeitsunterschiede maßgebend sind, oder aber der polare bzw. nichtpolare Charakter des anorganischen Halogenids. Es erscheint uns verfrüht, hierauf schon jetzt eine eindeutige Antwort geben zu wollen.

Wir selbst haben den Ersatz von Brom durch Chlor bei den Bromiden der Stilbenreihe studiert, also bei einer scharf abgegrenzten Klasse von Verbindungen, wir arbeiteten in Benzollösung und nahmen als Austauschmittel Zinntetrachlorid, wodurch wir den Vorteil hatten, daß sich die Reaktionen in einem homogenen Medium abspielten, der Einfluß von Löslichkeitsunterschieden also wegfiel.

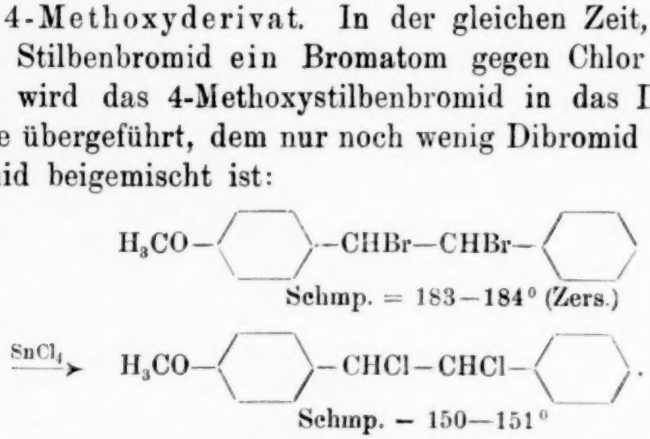
Behandelt man eine Benzollösung von Stilbenbromid etwa 5 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinntetrachlorid, so wird ein und nur ein Bromatom gegen Chlor ausgetauscht, kocht man aber eine Benzollösung des Bromids etwa eine halbe Stunde lang mit $SnCl_4$, so werden beide

Bromatome durch Chlor ersetzt. Wir haben so das folgende Reaktionsschema:

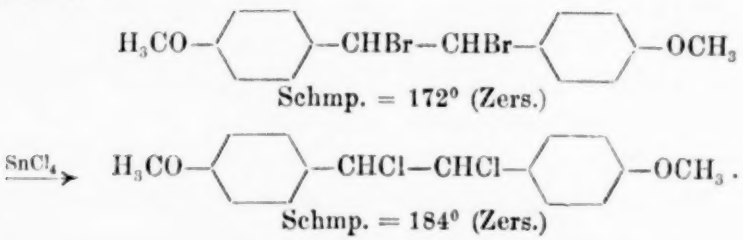


dessen Mittelglied bisher noch unbekannt war.

Noch reaktionsfähiger als das Stilbenbromid selbst ist sein 4-Methoxyderivat. In der gleichen Zeit, in der sich beim Stilbenbromid ein Bromatom gegen Chlor austauschen läßt, wird das 4-Methoxystilbenbromid in das Dichlorid der Reihe übergeführt, dem nur noch wenig Dibromid oder Chloridbromid beigemischt ist:



Führt man in das 4-Methoxystilbenbromid noch eine weitere p-ständige Methoxylgruppe ein, so erhält man eine Substanz, in der sich der Austausch von Brom durch Chlor geradezu spielend leicht vollzieht. Versetzt man die Benzollösung des Dimethoxystilbenbromids bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinntetrachlorid und läßt sie dann eine halbe Minute lang stehen, so ist das Dibromid restlos in das Dichlorid übergegangen:

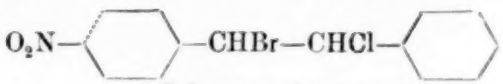


Voraussetzung für das Gelingen des Versuchs ist die Anwendung von ganz trocknem, thiophenfreiem Benzol und die

genaue Einhaltung der angegebenen Reaktionsdauer. Läßt man das ursprünglich schwach rosafarbene Reaktionsgemisch einige Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erwärmt man es kurze Zeit, so färbt es sich immer dunkler, worauf sich dann grüne, harzartige Massen absetzen.

Während nach alledem das positivierende Methoxyl auflockernd auf die Bindung des Broms in unseren Verbindungen einwirkt, übt die negativierende Nitrogruppe die entgegengesetzte Wirkung aus.

Im 4-Nitrostilbenbromid kann man, auch bei längerem Kochen der mit Zinntetrachlorid versetzten Benzollösung, nicht mehr als ein Bromatom durch Chlor austauschen; das zweite Bromatom ist durch die Wirkung der Nitrogruppe reaktionslos geworden. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Nitrogruppe dasjenige Bromatom beeinflußt, welches sich in der dem Nitrophenylrest benachbarten Methylengruppe befindet, daß also dem Chloridbromid die Formel:



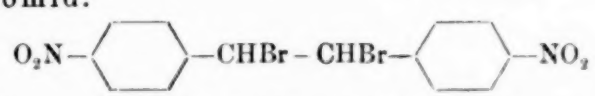
Schmp. = 180—181°

zukommt.

Beweisend für diese Annahme ist die Tatsache, daß auch 4-Nitrobenzylbromid,

stabil gegen Zinntetrachlorid ist, während Benzylbromid selbst ein locker gebundenes Bromatom enthält, das beim Erwärmen des Bromids in Benzollösung mit Zinntetrachlorid zwar nicht gegen Chlor, wohl aber gegen Phenyl ausgetauscht wird, so daß Diphenylmethan entsteht.

Nach dem Verhalten des 4-Nitrostilbenbromids gegen Zinntetrachlorid war zu erwarten, daß das 4,4′-Dinitrostilbenbromid:

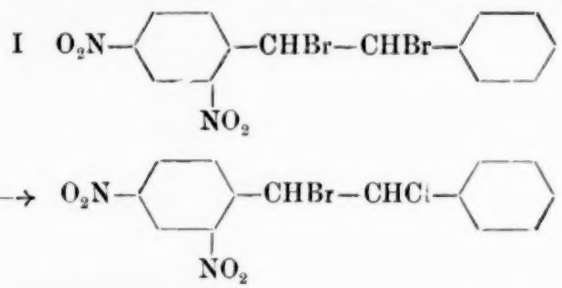


beim Kochen mit $SnCl_4$-haltigem Benzol ganz unverändert bleiben würde. Das ist in der Tat der Fall; beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wird das Ausgangsmaterial wieder unverändert zurückgewonnen.

Etwas eingehender, vor allem nach der stereochemischen Seite hin, wurde von uns noch das 2,4-Dinitrostilbenbromid untersucht. Alle Bromide der Stilbenreihe müssen, da sie zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, in zwei inaktiven, asymmetrieisomeren Formen existieren; das gilt also auch für das 2,4-Dinitrostilbenbromid, dessen isomere Formen vor einiger Zeit von dem einen von uns beschrieben worden sind.[1]) Das α-Bromid bildet gelbliche Nädelchen vom Schmp. 185°, das β-Bromid gelbliche, derbe Krystalle vom Schmp. 145—146°.

Als wir nun das reine α-Bromid mit Zinntetrachlorid in Benzollösung kochten, entstanden nebeneinander zwei Chloridbromide; das eine (α-Form) schmolz bei 161—162°, das andere (β-Form) bei 145—146°.

Da, wie wir sahen, die Nitrogruppen stets das Bromatom der direkt mit dem substituierten Benzolrest verbundenen Methylengruppe inaktivieren, so müssen beide Formen des Chloridbromids entsprechend dem Reaktionsschema:

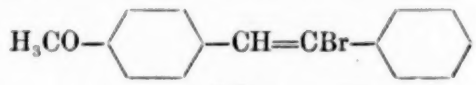


die gleiche Konstitutionsformel II haben, sie müssen also asymmetrieisomer zueinander sein.

Berücksichtigen wir nun noch die Tatsache, daß beim Behandeln des β-Dibromids mit Zinntetrachlorid ebenfalls beide Formen des Chloridbromids nebeneinander entstehen, so sehen wir, daß der Ersatz von Brom durch Chlor in der Reihe der Stilbenbromide mit einer mehr oder weniger weitgehenden Waldenschen Umkehrung verbunden sein kann. Der gegenseitige Austausch von Halogenatomen kann also ebensogut eine Konfigurationsänderung verursachen, wie der Ersatz von Halogen durch die Hydroxyl- oder Aminogruppe.

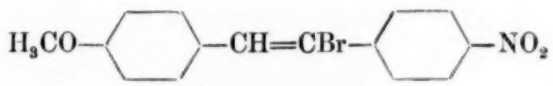
[1]) P. Pfeiffer, B. 45, 1815 (1912).

Bekanntlich schmelzen die meisten Dibromide der Stilbenreihe unter Zersetzung. Das gilt für das Stilbenbromid selbst, wie auch für seine Nitro- und Methoxyderivate. Näher untersucht haben wir die Schmelzprodukte des 4-Methoxystilbenbromids und des 4,4'-Methoxynitrostilbenbromids. Es liegen hier die Monobromkörper:



Schmp. = 53—54°

und



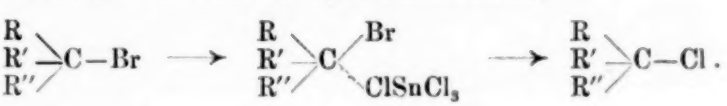
Schmp. = 93°

vor, die aus den Dibromiden unter Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen. Bei ihrer Formulierung ist die naheliegende Annahme gemacht worden, daß das Bromatom der an den methoxylierten Benzolkern gebundenen CHBr-Gruppe als Bromwasserstoff ausgetreten ist.

Über den näheren Verlauf der von uns untersuchten Ersatzreaktion läßt sich noch kein abschließendes Urteil fällen. Gegen die naheliegende Annahme, daß sich das $SnCl_4$-Molekül primär an das Bromatom des Bromids anlagert, worauf dann innerhalb des Komplexmoleküls der Austausch von Brom durch Chlor einsetzt, spricht die Tatsache, daß Triphenylmethylbromid beim Erwärmen der Benzollösung mit überschüssigem Zinntetrachlorid keine Veränderung erleidet, obgleich gerade in diesem Falle leicht die orangefarbene, salzartige Molekülverbindung:

$$(C_6H_5)_3CBr \cdot SnCl_4$$

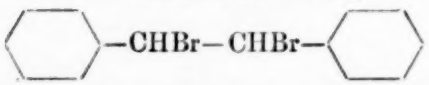
entsteht. Möglicherweise geht der Austauch von Brom durch Chlor mit Hilfe von Zinntetrachlorid so vor sich, daß das $SnCl_4$-Molekül zunächst mit einem Chloratom koordinativ an das zentrale Kohlenstoffatom tritt, worauf dann Abspaltung von $SnCl_3Br$ erfolgt, unter Übergang der Nebenvalenzbindung des Chloratoms in eine Hauptvalenzbindung:



Macht man diese Annahme, so erhält man auf Grund der Pfeifferschen[1]) Theorie der Waldenschen Umkehrung eine einfache Erklärung für die Tatsache, daß unsere Ersatzreaktion mit einer sterischen Umlagerung verbunden sein kann.

Versuchsteil

1. Stilbenbromid,



Die Darstellung des Stilbens geschah nach C. Hell[2]) aus Benzaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid. Durch Einwirkung von Brom auf Stilben wurden nach den Angaben von J. Wislicenus und F. Seeler[3]) die beiden isomeren Bromide erhalten. Die α-Form bildete Nädelchen, die bei 237° unter Zersetzung schmolzen, die β-Form Blättchen vom Schmelzpunkt 110—111°. Untersucht wurde die α-Form.

Verhalten des α-Bromids gegen Zinntetrachlorid bei Zimmertemperatur. Man löst unter Erwärmen 0,5 g Bromid in 50 ccm reinem Benzol, läßt auf 25—30° abkühlen und gibt 5 ccm Zinntetrachlorid hinzu. Nach 5 Minuten verdünnt man die farblos gebliebene Lösung mit Benzol auf das doppelte Volumen, schüttelt mit 10 ccm wäßriger Natriumacetatlösung aus, trennt die Benzolschicht ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und dampft im Vakuum ein. Es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Toluol oder Ligroin farblose Nädelchen bildet, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

4,817 mg gaben 10,030 mg CO_2 und 1,78 mg H_2O.
3,253 mg „ 1,278 mg Halogen.

Ber. für $C_6H_5.CHCl.CHBr.C_6H_5$:		Gefunden:
C	56,85	56,79 %
H	4,09	4,14
Hal.	39,10	39,30

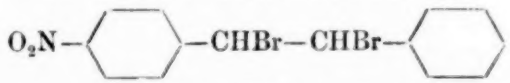
[1]) A. **383**, 124 (1911); Z. a. Ch. **87**, 240 (1914).
[2]) B. **37**, 453 (1904).
[3]) B. **28**, 2693 (1895).

Verhalten des α-Bromids gegen Zinntetrachlorid beim Erwärmen. Man erhitzt eine Lösung von 0,5 g Bromid in 50 ccm reinem Benzol nach Zusatz von 5 ccm Zinntetrachlorid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden und arbeitet wie oben auf. Das Reaktionsprodukt bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, breite, farblose Nadeln, die bei 192° ohne Zersetzung schmelzen und sich auch bei 240° noch nicht zersetzen. Der Mischschmelzpunkt mit Stilbenchlorid vom Schmp. 191—193° (dargestellt nach Zincke[1])) gab keine Erniedrigung. Es findet also beim Arbeiten in der Wärme ein Austausch beider Bromatome gegen Chlor statt.

4,691 mg gaben 11,475 mg CO_2 und 1,95 mg H_2O.

Ber. für $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$:		Gefunden:
C	66,96	66,71 %
H	4,82	4,65

2. 4-Nitrostilbenbromid,



Darstellung des 4-Nitrostilbens nach P. Pfeiffer und R. Sergiewskaja[2]) aus 4-Nitrophenylessigsäure, Benzaldehyd und Piperidin. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 155°. Der Schmelzpunkt des Bromids (fast farblose Blättchen) ist von Pfeiffer und Sergiewskaja zu 198° angegeben worden. Beim Umkrystallisieren aus Xylol steigt er auf 205—206° (Zersetzung).

Zum Ersatz von Brom durch Chlor erhitzt man eine Lösung von 0,5 g Bromid in 100 ccm reinem Benzol nach Zusatz von 5 ccm Zinntetrachlorid eine halbe Stunde lang zum Sieden und arbeitet nach den Angaben unter 1 auf. Aus Alkohol umkrystallisiert: Fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 180—181° (Schmelzpunkt des Bromids 205° Zers., des Chlorids 150°). Es liegt hier ein Chloridbromid der Reihe vor.

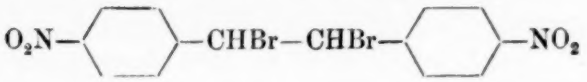
4,611 mg gaben 8,350 mg CO_2 und 1,22 mg H_2O.
3,128 mg „ 1,034 mg Halogen.

Ber. für $O_2N.C_6H_4.CHBr.CHCl.C_6H_5$		Gefunden:
C	49,34	49,39 %
H	3,26	2,96
Hal.	33,91	33,06

[1]) B. **10**, 1002, Anm. 1 (1877).

[2]) B. **44**, 1109 (1911).

3. 4,4′-Dinitrostilbenbromid,



Zur Darstellung des 4,4′-Dinitrostilbens vgl. die Angaben bei J. Strakosch[1]) und K. Elbs und F. Bauer.[2]) Läßt sich bequem dadurch erhalten, daß man ein äquimolekulares Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrophenylessigsäure, dem man etwas Piperidin zusetzt, 1 Stunde lang auf 170—180° erhitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin schmilzt das Dinitrostilben bei 286°; Schmelzpunkt der Verbindung nach Strakosch oberhalb 280°.

Das Bromid des 4,4′-Dinitrostilbens ist zuerst von Elbs und Bauer beschrieben worden. Am zweckmäßigsten wird das Bromid so dargestellt, daß man die Lösung des Dinitrostilbens in Eisessig mit überschüssigem Brom versetzt und dann einige Minuten kocht. Aus Aceton umkrystallisiert: Fast farblose, glänzende Kryställchen, die bei 288° unter Zersetzung schmelzen.

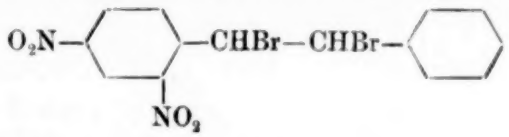
Verhalten gegen $SnCl_4$. Man schlämmt 0,5 g Bromid in 200 ccm Benzol auf, gibt 7 ccm Zinntetrachlorid hinzu und kocht 2 Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten schüttelt man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure durch, saugt ab und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Schwachgelbe, derbe, glitzernde Krystalle vom Schmelzpunkt (Zersetzung) 288°. — Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Depression. Es findet also kein Ersatz von Brom durch Chlor statt.

4,852 mg gaben 6,940 mg CO_2 und 1,03 mg H_2O.
3,169 mg „ 1,174 mg Halogen.

Ber. für $O_2N.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_4NO_2$:		Gefunden:
C	39,07	39,01 %
H	2,35	2,38
Br	37,21	37,05

[1]) B. **6**, 328 (1873).
[2]) J. pr. Ch. [2] **34**, 343 (1886).

4. 2,4-Dinitrostilbenbromide,



2,4-Dinitrostilben, dargestellt nach J. Thiele und R. Escales[1]) bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 139—140°. Von ihm leiten sich zwei Bromide ab, die nach den Angaben von P. Pfeiffer[2]) dargestellt wurden. Die α-Form besteht aus gelblichen Nädelchen vom Schmp. 185°, die β-Form aus gelblichen, derben Kryställchen vom Schmp. 145—146°.

Verhalten des α-Bromids gegen $SnCl_4$. Man versetzt eine Lösung von 1 g α-Bromid in 100 ccm Benzol mit 10 ccm Zinntetrachlorid und kocht eine halbe Stunde auf dem Wasserbad; dann läßt man erkalten, schüttelt mit verdünnter Salzsäure gut durch, wäscht die benzolische Schicht mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und verdampft das Benzol im Vakuum. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der nach dem Verreiben mit etwas Alkohol fest wird. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Eisessig erhält man nebeneinander bräunlich gefärbte, warzenförmige Krystalle und feine Nädelchen, die sich nach dem Waschen mit etwas Äther mit Hilfe einer Pinzette einigermaßen voneinander trennen lassen. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig werden die beiden Verbindungen völlig rein erhalten. Es liegen isomere Chloridbromide des 2,4-Dinitrostilbens vor von denen das höherschmelzende als α-Form, das niedriger schmelzende als β-Form bezeichnet werden soll. Das α-Chloridbromid bildet fast farblose Krystallwarzen vom Schmp. 161 bis 162°, das β-Chloridbromid fast farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 145—146°.

Wird das β-Bromid auf die gleiche Weise wie das α-Bromid mit Zinntetrachlorid behandelt, so entstehen wiederum die beiden isomeren Chloridbromide mit den Schmp. 161—162° und 145—146°.

---

[1]) B. **34**, 2843 (1901).
[2]) B. **45**, 1815 (1912).

Analyse des α-Chloridbromids

4,639 mg gaben 7,470 mg CO_2 und 1,11 mg H_2O.
3,061 mg „ 0,919 mg Halogen.

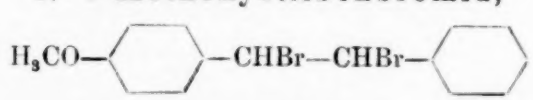
Ber. für $(O_2N)_2C_6H_3.CHBr.CHCl.C_6H_5$:		Gefunden:
C	43,58	43,92 %
H	2,62	2,68 „
Hal.	29,95	30,02 „

Analyse des β-Chloridbromids

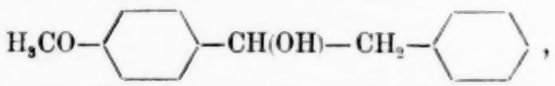
4,650 mg gaben 7,420 mg CO_2 und 1,02 mg H_2O.
3,553 mg „ 1,069 mg Halogen.

Ber. für $(O_2N)_2C_6H_3.CHBr.CHCl.C_6H_5$:		Gefunden:
C	43,58	43,52 %
H	2,62	2,45 „
Hal.	29,95	30,09 „

5. 4-Methoxystilbenbromid,



Darstellung des 4-Methoxystilbens nach C. Hell[1]) aus Anisaldehyd und Benzylmagnesiumchlorid. Wir erhielten hierbei zunächst das niedrigschmelzende Carbinol:



welches erst beim Erhitzen im Vakuum Wasser abspaltete und in das gesuchte Methoxystilben überging. Wir destillierten daher das Reaktionsprodukt im Vakuum bei 20 mm Druck. Das Methoxystilben ging dann zwischen 200° und 220° über; es wurde aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 136°.

Die Darstellung des Methoxystilbenbromids geschah nach R. von Walther und A. Wetzlich.[2]) Die Autoren geben als Schmp. 177° an; nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin lag der Schmelzpunkt unseres Produktes bei 183—184° (Zersetzung). Nach der Analyse war das Dibromid rein.

4,810 mg gaben 8,590 mg CO_2 und 1,65 mg H_2O.
3,003 mg „ 1,267 mg Br.

---

[1]) Ber. **37**, 457 (1904).
[2]) Dies. Journ. [2] **61**, 176 (1900).

Ber. für $H_3CO.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_5$:		Gefunden:
C	48,65	48,70 %
H	3,83	3,84 „
Br	43,24	43,17 „

HBr-Abspaltung. Wird das Methoxystilbenbromid im Ölbade allmählich auf 180—190° erwärmt, so entwickelt sich Bromwasserstoff, aber kein Brom, und es entsteht p-Methoxy-*a'*-bromstilben. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das Dibromid etwa 5 Minuten lang auf die angegebene Temperatur, läßt erkalten, verreibt den braunen Rückstand gut mit Äther, filtriert und dunstet das Filtrat ein. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das beim Verreiben mit etwas Methylalkohol fest wird. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Petroläther mit Tierkohle um. Gelbe, derbe Nädelchen vom Schmp. 53—54°.

4,493 mg gaben 10,290 mg CO_2 und 1,93 mg H_2O.
3,463 mg „ 0,955 mg Br.

Ber. für $H_3CO.C_6H_4.CH{=}CBr.C_6H_5$:		Gefunden:
C	62,28	62,46 %
H	4,43	4,81 „
Br	27,68	27,58 „

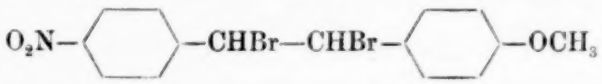
$SnCl_4$-Einwirkung. Man löst 0,5 g Dibromid unter Erwärmen in 70 ccm thiophenfreiem Benzol, kühlt auf 25—30° ab, gibt 5 ccm Zinntetrachlorid hinzu und läßt unter Chlorcalciumverschluß 5 Minuten lang bei dieser Temperatur stehen. Dann gießt man das Reaktionsgemisch unter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von 70 ccm Benzol und 200 ccm natriumacetathaltigem Wasser, trennt die Schichten voneinander, wäscht die Benzolschicht mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und dampft im Vakuum ab. Der mehrfach aus Ligroin umkrystallisierte Rückstand bildet farblose Nadeln, die bei 150—151° unter geringer Zersetzung schmelzen.

5,011 mg gaben 11,710 mg CO_2 und 2,23 mg H_2O.
3,157 mg „ 0,994 mg Halogen.

Ber. für $H_3CO.C_6H_4.CHCl.CHCl.C_6H_5$:		Gefunden:
C	64,06	63,73 %
H	5,00	4,76 „
Halog.	25,3	31,5 „

Das Reaktionsprodukt besteht also im wesentlichen aus dem Dichlorid der Reihe, dem aber noch etwas Chloridbromid oder Dibromid beigemischt ist. In der Literatur ist das Dichlorid noch nicht beschrieben.

6. 4,4'-Nitromethoxystilbenbromid,



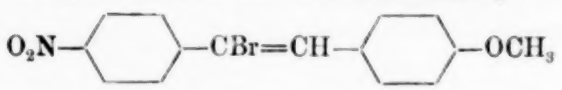
Das 4,4'-Nitromethoxystilben ist zuerst von R. von Walther und A. Wetzlich[1]) beschrieben worden. Wir erhielten es durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Nitrophenylessigsäure und Anisaldehyd mit etwas Piperidin auf 150—160°. Die Reaktionsdauer betrug 3 Stunden. Aus Eisessig krystallisiert das Nitromethoxystilben in goldgelben Blättchen vom Schmp. 133°.

Zur Darstellung des noch unbekannten Bromids gibt man zu einer Lösung von 2,5 g des Stilbens in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur 1,7 g Brom. Nach einstündiger Reaktionsdauer saugt man den entstandenen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Xylol um. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, die unter Zersetzung bei 166° schmelzen.

5,390 mg gaben 8,720 mg CO_2 und 1,45 mg H_2O.
3,211 mg „ 1,224 mg Br.

Ber. für $O_2N.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_4.OCH_3$:		Gefunden:
C	43,80	44,12 %
H	3,16	3,01 „
Br	38,93	38,13 „

Erhitzt man das Bromid eine Viertelstunde lang im Ölbade auf 150—170°, läßt dann erkalten und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man gelbe Blättchen vom Schmp. 93°, in denen der Monobromkörper



vorliegt.

4,838 mg gaben 9,600 mg CO_2 und 1,69 mg H_2O.
3,820 mg „ 0,918 mg Br.

[1]) Dies. Journ. [2] **61**, 184 (1900).

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,89	54,12 %
H	3,62	3,91 „
Br	23,95	24,03 „

Bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf das Dibromid (in Benzollösung) erhielten wir farblose Blättchen, die bei 200° unter Bräunung und Zersetzung schmolzen; die Analysendaten stimmten auf keine einfache Formel.

7. 4,4'-Dimethoxystilbenbromid

Das Dimethoxystilben wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt, zunächst nach K. Elbs[1]) durch Reduktion des Kondensationsproduktes von Chloralhydrat und Anisol mit Zinkstaub und etwas Ammoniak in alkoholischer Lösung, wobei eine Umlagerung erfolgt (die Ausbeute betrug etwa 20 % der berechneten Menge), dann dadurch, daß Dioxystilben in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat methyliert wurde. Beide Produkte krystallisierten in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 211°.

Zur Bromierung wurde eine Lösung des Stilbens in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Brom versetzt.[2]) Farblose Nadeln, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

4,647 mg gaben 8,165 mg CO_2 und 1,73 mg H_2O.
3,029 mg „ 1,214 mg Br.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,00	47,92 %
H	4,03	4,17 „
Br	40,00	40,08 „

Versetzt man eine Lösung von 0,5 g Dimethoxystilbenbromid in 150 ccm thiophenfreiem, absolut trockenem Benzol bei 25° mit 5 ccm Zinntetrachlorid, so tritt sofort eine schwach rosa Färbung ein, die sich immer mehr vertieft (bei Feuchtigkeitszutritt dunkelgrüne Färbung). Nach $^1/_2$ Minute gießt man die Flüssigkeit unter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 68 (1893).

[2]) Vgl. hierzu K. Kopp, Ber. 25, 601 (1892) und P. Hoering und K. P. Grälert, 42, 1207 (1909).

100 ccm Benzol und 200 ccm wäßriger Natriumacetatlösung und arbeitet nach den Angaben beim Methoxystilbenbromid das Reaktionsgemisch auf. Aus Ligroin und aus Xylol krystallisiert das erhaltene Produkt in farblosen Nädelchen, die unter Zersetzung bei 184° schmelzen und gemäß der Analyse aus dem noch unbekannten Dimethoxystilbenchlorid bestehen.

4,752 mg gaben 10,860 mg CO_2 und 2,25 mg H_2O.
3,097 mg „ 0,683 mg Halogen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,74	62,33 %
H	5,19	5,30 „
Hal.	22,80	22,06 „

Läßt man Zinntetrachlorid etwas länger als angegeben auf Dimethoxystilbenbromid in Benzollösung einwirken, oder erhöht man bei der Reaktion die Temperatur, so bilden sich mehr oder weniger harzartige grüne Massen, die sich sehr schwer mit wäßriger Natriumacetatlösung umsetzen. Beim Aufarbeiten wird schließlich eine gelbe Benzollösung erhalten, die beim Verdunsten ein braungelbliches Harz hinterläßt.

8. Benzylbromid[1])

Darstellung nach J. Schramm.[2]) Durch Einwirkung von Brom auf Toluol im direkten Sonnenlicht. Reinigung durch fraktionierte Destillation; Siedepunkt der Hauptfraktion zwischen 195° und 205°. Eine Lösung von 3 g Benzylbromid in 75 ccm Benzol wurde nach Zusatz von 30 ccm Zinntetrachlorid in einem Schliffkolben am Steigrohr mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugegeben und die Benzolschicht mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, filtriert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb eine farblose Flüssigkeit, die bei 255—256° siedete. Das Destillat erstarrte allmählich zu farblosen Nadeln und schmolz dann bei 26—27°; es lag Diphenylmethan vor.

---

[1]) Die Untersuchung der Verbindungen 8, 9, 10 und 11 ist von Herrn Dr. Hansen ausgeführt worden.

[2]) Ber. 18, 608 (1885).

9. 4-Nitrobenzylbromid, $O_2N-C_6H_4-CH_2Br$

Darstellung des 4-Nitrobenzylbromids nach C. Wachendorff[1]) aus p-Nitrotoluol und Brom im Bombenrohr. Seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 99—100°.

3 g 4-Nitrobenzylbromid, gelöst in 50 ccm Benzol, wurden nach Zusatz von 30 ccm Zinntetrachlorid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde nach den Angaben unter 8. aufgearbeitet. Die Benzollösung hinterließ beim Verdunsten große, farblose Nadeln vom Schmp. 99 bis 100°. Ausbeute 2,6 g. Ein Gemisch dieser Nadeln mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression; das Bromid war also unverändert geblieben.

10. Diphenylmethylbromid, $(C_6H_5-)_2CHBr$

Das Diphenylmethylbromid, dargestellt aus Diphenylmethan und Brom, gereinigt durch Vakuumdestillation, bildete farblose Krystalle vom Schmp. 42—43° (Literatur-Schmelzpunkt 45°[2]).

Die mit 20 ccm Zinntetrachlorid versetzte Lösung von 2 g Diphenylmethylbromid in 50 ccm Benzol wurde $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser durchgeschüttelt und die Benzolschicht mit Wasser gewaschen, filtriert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der etwas Öl enthielt. Er wurde zwischen zwei beschwerte Tonplatten gebracht und so 4 Stunden lang im Kühlschrank abgepreßt. Es hinterblieb eine farblose, krystallinische Masse vom Schmp. 73° (Ausbeute 0,7 g).

Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurden gut ausgebildete, durchsichtige Krystalle erhalten, die benzolhaltig waren und bei 78—79° schmolzen. Sie verwitterten über Paraffin im Vakuum unter Benzolabgabe und schmolzen dann bei 92,5°.

---

[1]) Ann. Chem. **185**, 266 (1877).

[2]) Siehe hierzu Friedel u. Balsohn, Bull. (2) **33**, 339 (1880); P. J. Montagne, Rec. **25**, 405 (1900).

Es lag also Triphenylmethan vor, welches nach der Literatur benzolhaltig bei 78,2°, benzolfrei bei 92,5° schmilzt.

11. Triphenylmethylbromid, $\left(\langle\bigcirc\rangle-\right)_3 CBr$

Triphenylmethylbromid, dargestellt aus Triphenylcarbinol und Bromwasserstoff, bildete gelbstichige Krystalle vom Schmelzpunkt 152°.

0,1363 g gaben 0,0805 g AgBr (Zersetzung der Substanz mit wäßriger Soda).

Berechnet für $(C_6H_5)_3CBr$:		Gefunden:
Br	24,75	25,13 %

Gibt man unter Vermeidung von jeglichem Feuchtigkeitszutritt zu einer Lösung von 2 g Triphenylmethylbromid in 60 ccm Benzol 20 ccm Zinntetrachlorid, so fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der mit der Mutterlauge eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht wird. Die pulvrige Fällung wird dann in einer besonderen Apparatur, die vollen Abschluß der feuchten Luft gestattet, abfiltriert, mit absolutem Benzol und wenig absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1233 g gaben 0,1530 g AgCl + AgBr.
0,1530 g dieses Gemisches gaben 0,1093 g Ag.

Berechnet für $(C_6H_5)_3CBr$, $SnCl_4$:		Gefunden:
Br	13,69	11,43 %
Cl	24,29	24,06 „

Es liegt hier im wesentlichen die $SnCl_4$-Verbindung des Bromids vor. Der etwas zu geringe Bromgehalt zeigt, daß trotz aller Vorsicht eine geringe Menge des Bromids zum Carbinol hydrolysiert worden ist.

Bonn, im November 1929.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig

Über Molekülverbindungen des Diazoessigesters mit anorganischen Salzen und Oxyden

Von **Karl Lorey**

(Eingegangen am 28. November 1929)

Die Tatsache, daß eine den Molekülverbindungen

$$CaCl_2 \ldots (CH_3COOC_2H_5)_2$$ [1]

und

$$CaCl_2 \ldots (CH_3CHOH \cdot COOC_2H_5)_4$$ [2]

ähnliche Verbindung von Calciumchlorid mit Diazoessigester von der Zusammensetzung

$$CaCl_2 \ldots (CHN_2 \cdot COOC_2H_5)_2$$ [3]

existiert, erweckte die Vermutung, daß noch andere Verbindungen von Diazoessigester mit Calciumsalzen erhalten werden könnten, zumal jene Verbindung meist wechselnde Zusammensetzungen aufwies. Die Untersuchungen ergaben eine Reihe neuer Verbindungen, die sich dadurch auszeichnen, daß sich ein Molekül Diazoessigester meist mit mehreren Molekülen der anorganischen Komponente verbindet.

Diazoessigester wurde mit wasserfreiem Calciumchlorid, -sulfat und -carbonat, sowie mit Calcium- und Magnesiumoxyd einige Zeit in Berührung gebracht, und zwar entweder

1. durch Verreiben der Komponenten,
2. durch Stehenlassen des Gemisches (etwa 24 Stunden),
3. durch etwa $^1/_2$ stündiges Siedenlassen des Diazoessigesters über der Komponente im Vakuum (etwa 15 mm) unter Rückfluß.

---

[1]) Menschutkin, Chem. Zentralbl. **1906**, 1716.
[2]) Strecker, Ann. Chem. **91**, 355 (1854).
[3]) Lorey, Inauguraldiss. S. 86, Leipzig 1926.

Die erhaltenen Verbindungen wurden kurz abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen, möglichst rasch zwischen Fließpapier trocken gepreßt und sofort der Analyse unterworfen. Diese wurde folgendermaßen ausgeführt:

1. Durch längeres Evakuieren im Chlorcalciumexsiccator konnte der Diazoessigester vollkommen entfernt werden; die Gewichtsdifferenz vor und nach Evakuierung gab somit den Gehalt an Ester an.

2. Durch verdünnte wäßrige Schwefelsäure wurde aus dem in der Verbindung enthaltenen Diazoessigester Stickstoff entwickelt

$$CHN_2.COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_2OH.COOC_2H_5 + N_2$$

und im Azotometer gemessen.

3. In der vom Diazoessigester befreiten Komponente wurde bei Calciumchlorid der Halogengehalt titrimetrisch mit n/10-Silbernitratlösung ermittelt, bei Calciumcarbonat und -oxyd, sowie bei Magnesiumoxyd wurden die Oxyde, bei Calciumsulfat dieses selbst gewichtsanalytisch bestimmt.

Die erhaltenen Verbindungen sollen nur aufgezählt werden, ebenso seien die angeführten Analysen sowie die Methode, nach der die Verbindung erhalten wurde, nur kurz skizziert.

Anzahl der Moleküle		Herstellungsmethode
Diazoessigester	Zweite Komponente	
1 $CHN_2.COOC_2H_5$	1 $CaCl_2$	Verreiben der Komponenten
1 „	2 „	a) Verreiben der Komponenten b) Siedenlassen des Esters über $CaCl_2$
1 „	2 $CaSO_4$	Verreiben der Komponenten
1 „	3 „	Siedenlassen des Esters über $CaSO_4$ (10 Minuten)
1 „	6 „	Siedenlassen des Esters über $CaSO_4$ ($^1/_2$ Stunde)
1 „	6 $CaCO_3$	Verreiben der Komponenten
1 „	6 CaO	a) Siedenlassen des Esters über $CaCO_3$ b) Stehenlassen des Gemisches c) Verreiben der Komponenten
1 „	1 MgO	Siedenlassen, Stehenlassen u. Verreiben

Die Analysen ergaben im allgemeinen keine gut mit der Theorie übereinstimmenden Werte, wie es auch bei der Unbeständigkeit der Verbindungen nicht anders erwartet werden kann.

$CHN_2COOC_2H_5 \ldots CaCl_2$

Erhalten durch Verreiben von $CaCl_2$ mit Diazoessigester und Waschen mit Äther.

	Gefunden:	Theoretisch:
$CaCl_2$	48,3	49,3 %
Ester	51,7	50,7 „

$CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 2\,CaCl_2$

Erhalten I. durch Verreiben und Waschen mit Äther,

II. durch Siedenlassen des Diazoessigesters unter Rückfluß im Vakuum über Calciumchlorid und Waschen mit Äther.

	Gefunden:		Theoretisch:
	I.	II.	
$CaCl_2$	63,7	64,1	66,1 %
Ester	36,3	35,9	33,9 „

$CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 2\,CaSO_4$

Erhalten durch Verreiben der Komponenten und Abpressen mit Fließpapier.

	Gefunden:	Theoretisch:
$CaSO_4$	70,7	70,5 %
Ester	29,3	29,5 „

$CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 3\,CaSO_4$

Erhalten durch Sieden im Vakuum unter Rückfluß (10 Min.) und Auspressen zwischen Fließpapier.

	Gefunden:	Theoretisch:
$CaSO_4$	76,9	78,2 %
Ester	23,1	21,8 „

$CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 6\,CaSO_4$

Erhalten durch Sieden im Vakuum unter Rückfluß ($^1/_2$ Stde.) und Auswachen mit Äther.

	Gefunden:	Theoretisch:
$CaSO_4$	87,8	87,8 %
Ester	12,2	12,2 „

$CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 6\,CaCO_3$

Erhalten durch Verreiben und Abpressen.

	Gefunden:	Theoretisch:
$CaCO_3$	83,7	84,0 %
Ester	16,3	16,0 „

$CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 6\,CaO$

Erhalten I. durch Sieden im Vakuum und Abpressen,
II. durch Stehenlassen der Komponenten und Abpressen,
III. durch Verreiben und Auswaschen mit Äther.

	Gefunden:			Theoretisch:
	I.	II.	III.	
CaO . . .	74,3	71,9	74,8	74,7 %
Ester . .	25,7	28,1	25,2	25,3 „

Hier wurde auf drei verschiedene Methoden dieselbe Verbindung erhalten, was als Beweis für die tatsächliche Existenz dieser Verbindungen herangezogen werden kann.

Die entsprechende Verbindung von einem Molekül Diazoessigester mit sechs Molekülen Magnesiumoxyd zu erhalten, gelang nicht. Mehrere Versuche ergaben immer nur

$CHN_2.COOC_2H_5 \ldots MgO$

	Gefunden:	Theoretisch:
MgO	26,1	26,1 %
Ester	73,9	73,9 „

Eigenschaften und Konstitution

Die vorstehenden Verbindungen bilden lockere Pulver von weißgelber bis kanariengelber Farbe. Ein Lösungsmittel wurde nicht gefunden. Mit Wasser werden die Komponenten zurückgebildet. Sie verlieren im Vakuum sämtlichen Diazoessigester und geben diesen auch beim Erwärmen fast vollständig entweder langsam oder unter Verpuffen ab. Sie riechen stark nach Diazoessigester, welcher beim Schütteln mit absolutem Äther vollständig in diesen übergeht. Mit verdünnten wäßrigen Säuren wird quantitativ Stickstoff entwickelt. Alles deutet darauf hin, daß der Ester nur lose gebunden ist.

Die Molekülverbindung $CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 2\,CaSO_4$ entspricht durchaus dem Hemihydrat des Calciumsulfats $H_2O.2\,CaSO_4$.

Verreibt man dieses Hemihydrat mit Diazoessigester, so nimmt es Diazoessigester auf; wahrscheinlich nach folgender Reaktionsgleichung:

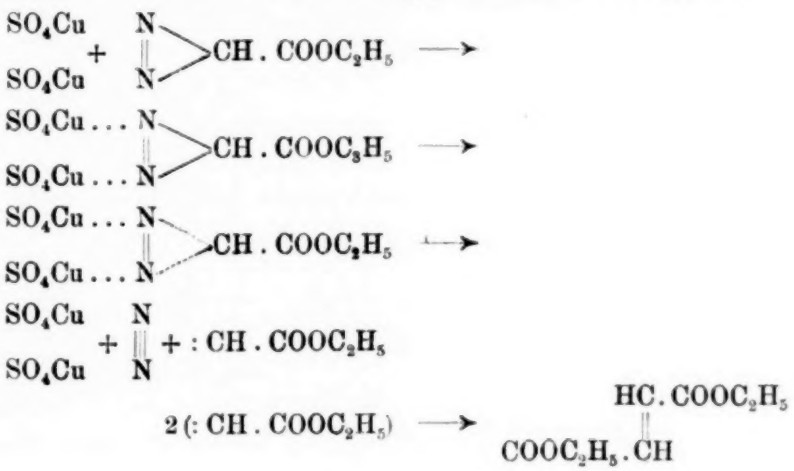
$$4\,H_2O.(CaSO_4)_2 + 3\,CHN_2.COOC_2H_5 \longrightarrow 2[Ca(OH_2)_2]SO_4 + 3\,CHN_2.COOC_2H_5.(CaSO_4)_2,$$

denn dem resultierenden Gemisch entspricht annähernd das Resultat der Analyse:

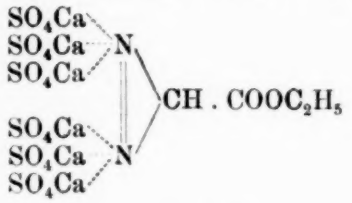
	Gefunden:	Theoretisch:
$CaSO_4$	73,2	72,5 %
H_2O	6,0	4,8 „
Ester	20,8	22,8 „

Die bisher erwähnten Verbindungen wurden außerdem noch durch isobaren Abbau sichergestellt.

Verbindungen von Schwermetallsalzen mit Diazoessigester zu erhalten, scheiterte an deren Unbeständigkeit. Wasserfreies Cuprisulfat reagiert spontan mit Diazoessigester unter Feuererscheinung und Entwicklung von brenzligen Dämpfen. Es gelang, das Reaktionsprodukt zu fassen und als Fumarsäurediäthylester zu identifizieren. Läßt man nämlich auf Diazoessigester, der in absolutem Äther gelöst ist, bei 27° wenig wasserfreies Kupfersulfat einwirken, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung fast quantitativ Fumarsäurediäthylester. Diese Reaktion läßt einige Schlüsse auf die Konstitution solcher Verbindungen, wie z. B. $CHN_2.COOC_2H_5 \ldots 6\,CaSO_4$, zu. Da eine geringe Menge wasserfreies Kupfersulfat eine größere Menge Diazoessigester zersetzt, selbst aber unverändert bleibt, so muß man eine katalytische Wirkung annehmen. Deren Mechanismus könnte man sich folgendermaßen vorstellen:



Man kann also annehmen, daß die Reaktion des Diazoessigesters mit Calciumsulfat schon bei der ersten Stufe stehen bleibt, und daß die Verbindung $CHN_2.COOC_2H_5 . 6\,CaSO_4$ z. B.



konstituiert ist, vielleicht unter Auflösung der Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen.

Mitteilung aus dem Organ.-Chem. Laboratorium der Universität Upsala
(Prof. Dr. L. Ramberg)

Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure II [1])

Von **Bertil Englund**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 8. November 1929)

In einer früheren Arbeit (1) wurde eine Methode beschrieben, die sich zum Studium der Konfiguration der Polyoxyverbindungen eignet. Es wurde dort gezeigt, daß gewisse Arsenverbindungen leicht mit solchen organischen Körpern reagieren, in denen wenigstens zwei Hydroxylgruppen einander räumlich nahe stehen. In dieser Hinsicht stimmten die Ergebnisse mit denen der „Borsäure"- und „Aceton"-methoden von Böeseken(2) überein. Als Maß des Reaktionsvermögens diente der Quotient

$$L = \frac{\text{Löslichkeitszunahme der Arsenverbindung}}{\text{Diolkonzentration}},$$

der bei nicht zu großen Konzentrationen einen für das betreffende Diol charakteristischen, konstanten Wert annimmt. Als Lösungsmittel diente 99 prozent. Eisessig.

Im folgenden wird über einige neuen mit der „Arsenmethode" erhaltenen Resultate und über eine Modifikation derselben berichtet werden.

1. Die aliphatischen Glykole

a) Darstellung

Da mehrere der hier untersuchten einfachen Glykole wenig bekannt sind, werde ich zunächst ihre Darstellung und Eigenschaften kurz besprechen.

---

[1]) Literaturhinweise am Schlusse des Aufsatzes.

Butan-1,2-diol. Die Dämpfe von reinem norm. Butylalkohol wurden bei 500° über Al_2O_3 (aus Ammoniumalaun) geleitet. Das gebildete Butylen wurde mit NaOH gewaschen und in gekühltem Brom oder besser einer Chloroformlösung von Brom aufgenommen. 100 g Brom wurden in einer Stunde verbraucht. Das α-Butylendibromid wurde fraktioniert und der bei 163—167° übergehende Anteil durch Kochen mit Pottaschelöschung in Diol verwandelt. Nach 30 Stunden war alles gelöst. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgelaugt und die Lösung auf dem Ölbad bis 220° destilliert. Durch vorsichtiges Fraktionieren wurde das Glykol isoliert. Sdp. 189—191° (Thermometer ganz im Dampf). Dickflüssig, von schwach süßem und etwas bitterem Geschmack.

2-Methyl-propan-1,2-diol. Darstellung aus Isobutylalkohol, sonst wie bei Butan-1,2-diol. Siedepunkt des Isobutylendibromids 148—149°, Siedepunkt des Glykols 180—183°. Dickflüssig, schmeckt süß.

Butan-2,3-diol, *meso*. Vgl. Böeseken und Cohen (3). 50 g reiner sekundärer Butylalkohol wurde im Laufe von 2 Stdn. in 100 ccm Phosphorsäure, spez. Gew. 1,7, bei 210° eingetröpfelt. Lebhafte Gasentwicklung. Das Gas wurde mit NaOH gewaschen und in 45 g gut gekühltem Chloroform aufgenommen. Als Absorptionsgefäß diente ein 30 cm langes Zehnkugelrohr nach Ekman. Zu der Butenlösung wurde eine berechnete Menge Brom in Chloroform bei 0° gesetzt. Durch wiederholtes Fraktionieren wurde das „Pseudobutylendibromid" mit Siedepunkt 155—156° rein erhalten. Überführung in Diol wie oben. Siedepunkt des Glykols 184°. Dickflüssig, von süßem Geschmack.

Butan-2,3-diol, *racem*. Vgl. Böeseken und Cohen (3). Zu einer wie oben dargestellten Lösung von Buten in Chloroform wurde unter kräftigem Turbinieren eine gekühlte Mischung von Essigsäureanhydrid und Perhydrol (30 %) bei −10° getröpfelt. Die Peressigsäure wird vom Buten aufgenommen; der Verlauf der Reaktion läßt sich durch Probeentnahme und Titrieren verfolgen. Nach 15 Stunden war die Reaktion beendet, die stark saure Lösung wurde mit konz. KOH neutrali-

siert und das Glykol mit Chloroform kontinuierlich ausgezogen und dann fraktioniert. Sdp. 178—182°. Dickflüssig, schmeckt süß und bitter.

Bemerkung. Es wurden Versuche unternommen, Butan-2,3-diole durch Reduktion von Diacetyl mit Natrium zu erhalten; sie führten jedoch zu sekundärem Butylalkohol. — Mit 3-Amino-butanol-2 konnte zwar die Umsetzung mit Nitrit durchgeführt werden, ein Glykol ließ sich aber aus den Reaktionsprodukten nicht isolieren.

Butan-1,3-diol (nach Halpern (4). 11 g Acetaldol in 250 ccm Wasser wurden mit 6 g aktiviertem Aluminium behandelt. Nach 2 Tagen wurde filtriert und die wäßrige Lösung eingedampft, bis eine sirupöse Flüssigkeit zurückblieb, und diese der Destillation unterworfen. Siedepunkt des Glykols 205—208°. Dickflüssig, von süßem Geschmack.

Pentan-1,4-diol (nach Semmler (5). Zu 5 g Valerolacton in 100 ccm absolutem Alkohol wurden schnell 15 g Na gesetzt. Das nach kurzer Zeit entstehende Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt, die Lösung mit Eisessig neutralisiert, vom auskrystallisierten Acetat befreit und mit Äther kontinuierlich ausgezogen. Siedepunkt des Glykols 220°. Dickflüssig, schmeckt schwach süß.

Hexan-2,5-diol. Acetonylaceton wurde mit Natrium folgendermaßen reduziert. Die ätherische Lösung des Diketons wurde in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche über Wasser geschichtet. Etwa die doppelte der zur Reduktion nötigen Menge Natrium wurde in kleinen Stücken allmählich zugegeben. Die wäßrige Schicht wurde durch Zusatz von Eisessig möglichst neutral gehalten. Schließlich wurde das Glykol ausgeäthert und isoliert. Sdp. 218°.

Dekan-1,10-diol. Sebacinsäuredimethylester, durch Einwirkung von Methylalkohol auf Sebacinsäure mit Schwefelsäure als Katalysator in sehr guter Ausbeute erhältlich, wurde wie Acetonylaceton mit Natrium in ätherischer Lösung reduziert. Das Diol krystallisierte aus Äther, wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 71°. Schmeckt zuerst bitter, dann durchdringend süßlich.

b) Meßresultate

Das Verhalten der Glykole gegen Arsenverbindungen wurde durch Löslichkeitsmessungen untersucht. Die Einzelheiten des Verfahrens sind schon früher beschrieben worden.

Es bezeichnet

g die eingewogene Menge Glykol in Gramm,
M das Mol.-Gew. des Glykols,
V das Volumen Lösungsmittel in ccm,
v das beim Titrieren der Probe (2 ccm) verbrauchte Volumen 0,05/n-$KBrO_3$-Lösung,
v_0 das entsprechende Volumen für $g = 0$.

Dann wird

$$L = \frac{v - v_0}{80} : \frac{1000\,g}{M\,V} .$$

L_S bezieht sich auf die Messungen mit Arsonessigsäure als Bodensubstanz, L_T auf die Kontrollversuche mit As_2O_3.[1])

Die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. I wiedergegeben und können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. α-Glykole haben bedeutend größeren Effekt auf die Löslichkeit der Arsenverbindungen als andere Glykole.

2. Die Einführung von Alkylradikalen in Glykole vermehrt deren Effekt. Es macht sich ein deutlicher Einfluß von Anzahl und Stellung der Substituenten bemerkbar.

3. Stereoisomere haben verschiedene Effekte.

Tabelle I

$v_0 = 2{,}44$

	M	g	V	v	L_S	L_T
Äthan-1-2-diol	62,1	0,0713	7	5,04	0,198	
CH_2OH		1175	5	9,55	228	
|		3238	5	20,52	214	
CH_2OH					206	0,150
Propan-1-2-diol	76,1	0565	4	7,36	331	
CH_3-CHOH		1494	4	14,36	304	
|		1880	4	17,40	302	
CH_2OH					312	244

[1]) Vgl. dieses Journ. [2] **122**, 125 (1929).

Tabelle I (Fortsetzung)

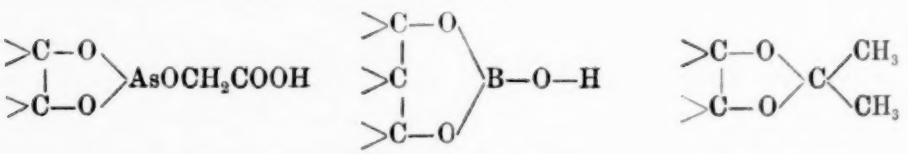
	M	g	V	v	L_S	L_T
Butan-1-2-diol C_2H_5-CHOH | CH_2OH	90,1	0,0477 0941 1450	4 4 4	7,06 11,39 15,61	0,437 429 408 425	0,432
2-Methyl-propan-1-2-diol CH_3 CH_3 >COH | CH_2OH	90,1	0457 0985 1539	4 4 4	6,81 11,29 15,72	429 404 388 407	362
Butan-2-3-diol meso CH_3-CHOH | CH_3-CHOH	90,1	0477 0925 1698	4 4 4	7,37 11,40 18,13	467 436 417 440	485
Butan-2-3-diol racem. CH_3-CHOH | CH_3-CHOH	90,1	0423 0914 1237	4 4 4	5,75 9,37 11,64	350 341 335 342	394
Pinakon CH_3 CH_3 >COH | CH_3 CH_3 >COH	118,1	0513 1144 1522	5 5 5	6,09 10,24 12,41	525 504 485 505	480
Propan-1-3-diol CH_2OH | CH_2 | CH_2OH	76,1	0640 1104 2487	5 5 5	3,26 3,79 5,34	061 058 055 058	031
Butan-1-3-diol CH_3-CHOH | CH_2 | CH_2OH	90,1	0913 1208 2755	6 4 4	3,21 3,85 5,15	057 053 045 052	061
Pentan-1-4-diol CH_3-CHOH | CH_2 | CH_2 | CH_2OH	104,1	0541 1000	5 4	2,94 3,45	060 053 057	015
Hexan-2-5-diol CH_3-CHOH | CH_2 | CH_2 | CH_3-CHOH	118,1	1979 2038	5 3	5,26 7,01	105 099 102	117
Dekan-1-10-diol $CH_2OH.(CH_2)_8.CH_2OH$	174,1	0494	3,5	2,83	060	029

Aus dem Verhalten der stereoisomeren Butan-2,3-diole (sogen. Pseudobutylenglykole) sieht man, daß die sterischen Verhältnisse in den Glykolmolekülen von größter Bedeutung für deren Reaktionsvermögen sind und (was meines Wissens bisher nicht gezeigt ist) sogar größere Unterschiede hervorrufen als die, welche zwischen Glykolen, in denen die Hydroxylgruppen an primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen stehen, vorauszusehen sind. Ein näheres mathematisches Studium der heterogenen Gleichgewichte zeigt, daß die untersuchten α-Glykole demselben „Reaktionstypus" wie Äthylenglykol und Pinakon angehören: es bilden sich Diglykolester der Arsonessigsäure.

L ist ein relatives Maß der chemischen Einwirkung. (Siehe weiter unten.)

c) Reaktionsmechanismus

Die charakteristische Reaktionsweise der Polyoxyverbindungen mit Arsenverbindungen, Borsäure, Ketonen und Aldehyden hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß Verbindungen mit einer besonderen Struktur entstehen. Es wird allgemein angenommen, daß diese Reaktionen in der Bildung cyklischer Strukturen bestehen, z. B.



Diese Frage ist in den letzten Jahren von neuen Gesichtspunkten aus bearbeitet worden. Auf die umfassenden Arbeiten von Böeseken und seinen Schülern kann hier nur verwiesen werden. (Literaturhinweise in meiner früheren Veröffentlichung.) Beim Studium der Bildung cyclischer Acetale sind verschiedene Forscher zu teilweise widersprechenden Ergebnissen gelangt. So finden Dworzak und Lasch (6), daß α- und β-Glykole mit gleichgroßer Ausbeute Acetale mit aliphatischen Aldehyden geben, Hill, Hibbert und Timm (7, 8), daß im allgemeinen 6-gliedrige Ringe (also aus β-Glykolen) leichter als 5- und 7-gliedrige entstehen. Dworzak und Herrmann (9) zeigen in einer neulich erschienenen Arbeit, daß die Ketone bei der Reaktion mit Glykolen die Bildung von 5-Ringen bevorzugen,

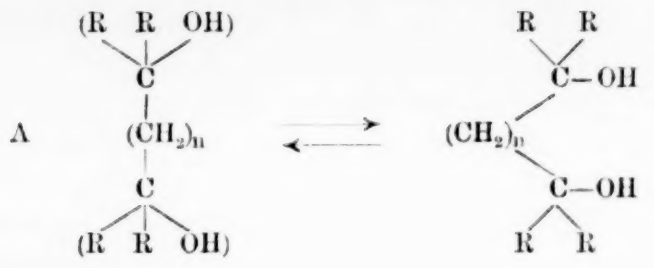
die Aldehyde dagegen die von 6-Ringen. Außerdem macht sich wenigstens bei Ketonen ein weiterer Einfluß geltend: die im Molekül vorhandenen Methylgruppen beeinträchtigen die Acetalbildung, was die angeführte einfache Regel kompliziert.

In diesem Zusammenhang verdienen einige schon 1905 von Petrenko-Kritschenko (10) in einem Aufsatz „Über die Leichtigkeit der Bildung ringförmiger Verbindungen" ausgesprochenen Ansichten Beachtung. „Die Bildung cyclischer Verbindungen hängt von zwei Faktoren ab: von der Arbeit, die zur Überführung der offenen Kette in die ringförmige Konfiguration erforderlich ist und weiter von der Arbeit die beim Übergang der letzteren in den entsprechenden Cyclus geleistet wird." Petrenko-Kritschenko hat die Reaktion der Chlorhydrine mit Kali sowie die der Dibromide mit Zinkstaub experimentell geprüft und gefunden, daß die α-Verbindungen viel leichter reagieren als die anderen. Er zieht aus seinen Ergebnissen den Schluß, „daß das Spannungsverhältnis der zu erhaltenden Ringe keine ausgesprochen dominierende Rolle spielt." Und weiter, „daß die Lehre, nach welcher die fünf- und sechsgliedrigen Ringe im Vergleiche zu den anderen sich leichter bilden, zu allgemein ist und daher begrenzt werden muß."

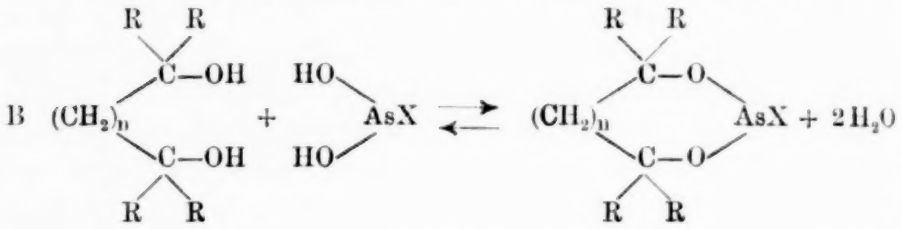
Man kann die Reaktion zwischen einem aliphatischen Glykol $(CH_2)_n(CR_2OH)_2$ und einer Arsenverbindung $XAs(OH)_2$ als aus zwei prinzipiell verschiedenen, konsekutiven Gleichgewichten zusammengesetzt auffassen. Sie kann dann durch folgende Formelbilder dargestellt werden (S. 198).

Es soll hierzu bemerkt werden, daß diese Formeln eigentlich nicht Gleichgewichte, wie solche gewöhnlich gefaßt werden, versinnlichen. Die Symbolen bezeichnen ja nicht die chemischen Individen, sondern diejenigen Moleküle, deren Konfiguration zwischen gewissen Grenzen liegt.

Die Lage des Gleichgewichts A zwischen den „reaktiven" Molekülen (d. h. denen, in welchen die Hydroxylgruppen eine die Reaktion mit den am Arsen gebundenen Gruppen ermöglichende Stellung haben) und allen anderen Glykolmolekülen ist von ihren sterischen Verhältnissen abhängig. In erster Linie sind hier die Biegsamkeit der Kohlenstoffkette und die



Willkürliche Konfiguration ⇄ „Reaktive" Konfiguration



intramolekularen Kräfte von Bedeutung. Das Gleichgewicht *B* veranschaulicht die eigentliche chemische Reaktion. Die wichtigsten Faktoren, welche die Lage dieses Gleichgewichtes beeinflussen, sind: die Stabilität des entstehenden Ringsystems, der chemische Charakter der OH-Gruppen und die individuellen Eigenschaften der Arsenverbindung.

Wenn nun z. B. in einer Serie von Glykolen, die unter den gleichen äußeren Bedingungen mit einer gewissen Substanz reagieren, nur chemisch gleichartige Substituenten *R* eingehen und der Ringtypus infolge der Struktur festgelegt ist, können die sterischen Verhältnisse studiert werden. (Ganz besonders gilt ja dies für Stereoisomere, was schon von Hermans (11) betont worden ist.) In einem solchen Fall sind die *L*-Werte für die Lage des Gleichgewichtes *A* charakteristisch. Ein relativ großer *L*-Wert bedeutet dann mit anderen Worten, daß die Hydroxyle in der betreffenden Verbindung einander im Mittel verhältnismäßig nahe stehen.

In der erwähnten Serie von α-Glykolen sind die Faktoren, die das Gleichgewicht *B* bestimmen, einander von Fall zu Fall möglichst ähnlich. Es sei hier bemerkt, daß *B* die beiden möglichen Reaktionstypen (Reaktionen mit 1 oder 2 Mol. Diol) umfaßt, was natürlich den hier hervorgehobenen prinzipiellen Unterschied von *A* und *B* nicht beeinflußt. Da die aliphatischen α-Glykole nach dem vorliegenden präparativen und rech-

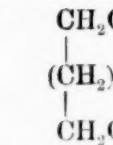
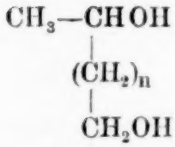
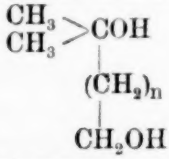
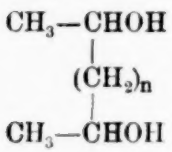
nerischen Material demselben Reaktionstypus angehören, wird die Bedeutung des Quotienten L als Maß der sterischen Verhältnisse nicht beeinträchtigt.

Schwieriger gestaltet es sich, aus den vorliegenden Tatsachen Schlüsse über die Konfiguration der α-Glykole zu ziehen. Die Verhältnisse sind hier nicht so übersichtlich wie z. B. bei Hydrobenzoinen, Benzpinakon und Weinsäuren, wo gewisse Radikale die Konfiguration der Moleküle bestimmen. Bei den aliphatischen Glykolen gibt es keine derartigen dominierenden Gruppen. Wie aus der Zusammenstellung in Tab. II ersichtlich ist, gehen die durch Phenyl- und Methylsubstitution im Äthylenglykol verursachten Effekte in entgegengesetzter Richtung. Eine naheliegende Annahme, daß die Substitution den chemischen Charakter der OH-Gruppen verschiedenartig beeinflußt, ist nicht stichhaltig, da ja bei den Paaren von Stereoisomeren der Effekt umgekehrt ist. Die kühne Hypothese Böesekens, daß Methylgruppen einander anziehen (obwohl er sonst meint, daß gleiche Gruppen einander abstoßen), kann zwar das Verhalten der drei hier genannten Glykole erklären, steht aber mit den chemischen Eigenschaften der übrigen von mir geprüften Glykole in keinem Zusammenhang. Ohne auf diese subtilen Fragen näher einzugehen, sei hier nur angeführt, daß sich die gefundenen Effekte qualitativ abschätzen lassen, wenn man annimmt, daß sich Alkylgruppen und Hydroxylgruppen gegenseitig abstoßen (unter Zugrundelegung des gewöhnlichen dynamischen Modells des Glykolmoleküls). Diese Fragen könnten vielleicht durch eine Untersuchung der allgemeinen Symmetrieverhältnisse solcher Moleküle sowie durch Messungen ihrer Dipolmomente näher geklärt werden.

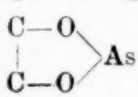
Tabelle II

	$R = C_6H_5$	$R = CH_3$
CRHOH racem.	L_S = 0,480	0,342
CRHOH meso.	0,360	0,440
CR_2OH / CR_2OH	0,050	0,505

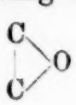
Tabelle III

	$n = 0$ α-Glykol 5-Ring	$n = 1$ β-Glykol 6-Ring	$n = 2$ γ-Glykol 7-Ring
	$L_S = 0{,}206$	0,058	—
	0,244	0,052	0,057
	0,407	—	—
 meso. racem.	0,440 0,342	—	0,102

Über die Tendenz zur Ringbildung bei strukturell verschiedenen Glykolen orientiert die schematische Tab. III. Es ist nicht möglich, die Bildung des cyclischen Systems für sich zu studieren, da man hier von den sterischen Faktoren (d. h. Gleichgewicht *A*) nicht absehen kann. Wir betrachten hier den „Bruttoeffekt". Der große Unterschied zwischen α-Glykolen und den Glykolen mit längerem Abstand zwischen den Hydroxylen ist auffallend. Diese Befunde stimmen mit Petrenko-Kritschenkos überein. Die Reaktion, die hier zur Bildung eines 5-gliedrigen Ringes



führt, entspricht der Entstehung des 3-gliedrigen Ringes



bzw. der Doppelbildung bei den von ihm untersuchten Reaktionen. Obwohl die hier erörterten Heteroringsysteme natürlich nicht in allen Beziehungen mit homocyclischen Kohlenstoffringen vergleichbar sind, sei hier auf die Ergebnisse verwiesen, zu denen Wojnicz-Sianozencki(12) in einer mathematischen Studie über die Kinematik der offenen, gesättigten Kohlenstoffkette in ihrer Beziehung zu Baeyers Spannungstheorie gelangte. Er zeigt u. a., daß durch Wechselwirkung zwischen zwei Atomen in der Kette die Doppelbindung leichter entsteht als andere geschlossene Systeme.

Es ist vorauszusehen, daß eine Verlängerung der Kohlenstoffkette zwischen den OH-Gruppen das Reaktionsvermögen eines Glykols in zweierlei Richtungen beeinflußt: die Zunahme der Biegsamkeit wirkt der Verlängerung des strukturellen Abstandes entgegen. Der vielleicht unerwartet große Effekt des Hexan-2,5-diols zeigt, daß geeignete Substitution günstige Reaktionsbedingungen für ein γ-Glykol hervorrufen kann.

2. Untersuchung einiger anderen Verbindungen mit der „Arsenmethode"

Aromatische Nitroverbindungen

Im weiteren Verlauf der Untersuchung von substituierten Phenolen wurden einige Nitrokörper geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

	Arsenmethode					Borsäuremethode
	M	g	V	v	L_S	$\Delta\mu$ bei $c = 1/32$
			$r_0 = 2{,}44$			
Phenol	94,1	0,3102	5	2,48	0,000	—
1,2,4-Di-nitrophenol .	184,1	1270	5	2,54	0,009	—
1,2,6-Di-nitrophenol .	184,1	1218	5	2,54	0,009	—
Brenzcatechin	110,1	1176	5	5,37	0,170	2,8
4-Nitrobrenzcatechin .	155	1179	5	3,56	0,092	6,0
3-Nitrobrenzcatechin .	155	1830	5	3,05	0,032	24,5

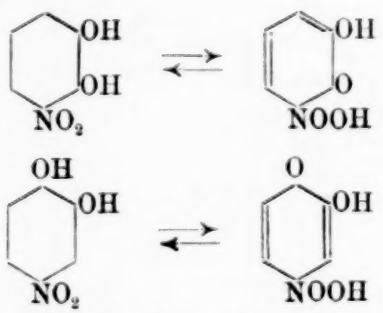
Wie ersichtlich, haben die Nitrobrenzcatechine kleineren Effekt als Brenzcatechin. Meulenhoff(13) hat nun gefunden,

daß die Nitrobrenzcatechine stärkere komplexe Borsäuren als Brenzcatechin bilden; er hat übrigens auch gezeigt, daß einige aliphatische Nitroalkohole die Leitfähigkeit der Borsäure stark positiv beeinflussen (z. B. Nitro-tricarbinol-methan $CNO_2(CH_2OH)_3$ stärker als Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$ und Dioxy-nitrobutan $CCH_3NO_2(CH_2OH)_2$ viel stärker als Pentaglykol $C(CH_3)_2(CH_2OH)_2$!).

Es ist festgestellt, daß die Einführung von Substituenten in den Benzolkern einen Einfluß auf den chemischen Charakter der Phenolgruppen und somit auch auf die Effekte gegen Borsäure und Arsenverbindungen ausübt. Tabelle V enthält die von mir bzw. von Böeseken und Ouwehand (14) ermittelten Werte für einige Verbindungen, bei denen die Lage der reagierenden Hydroxyle im Benzolkern durch die Substitution nicht verändert worden sein dürfte. Die beiden Methoden geben übereinstimmende Resultate. Bei den Nitrokörpern besteht dagegen eine Divergenz, deren Erklärung vielleicht darin gefunden werden kann, daß die Nitrobrenzcatechine mit tautomeren aci-Formen, Nitronsäuren, in Gleichgewicht stehen können:

Tabelle V

	L_S	L_T	$\Delta\mu$ $c = 1/32$	$\Delta\mu$ $c = 1/64$
Brenzcatechin . . .	0,170	0,460	2,8	
Protocatechusäure . .	053	160		9,6
Pyrogallol	235		3,2	
Gallussäure	087	170	0,9	6,2

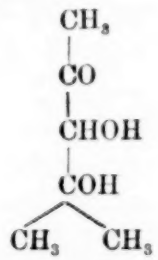


Ihr Charakter von starken Säuren kann durch die Anwesenheit einer $\overset{-}{N}OO\overset{+}{H}$-Gruppe erklärt werden und ihre starke Farbe wäre mit der chinoiden Struktur verträglich.

Es wurde nun an einigen Nitrophenolen festgestellt, daß Arsenverbindungen durch die Nitrogruppe nicht beeinflußt werden. Da Carboxyle (in α-Stellung) mit Borsäure reagieren, wäre es möglich, daß sich auch Nitrogruppen so verhalten.

Trimethylglycerose

Dimethyl-acetyl-α-glykol,



wurde nach den Vorschriften von Böeseken und Dommisse (15) über Diacetonalkohol und Mesityloxyd dargestellt. Siedepunkt bei 10 mm = 105°. Es wurde gefunden

	L_S	L_T
	0,145	0,140
Zum Vergleich:		
für Äthylenglykol . . .	0,200	0,150
für Ciscyclopentandiol . .	0,390	0,420

Böeseken hat aus dem großen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit von Borsäure geschlossen, daß das freie Glykol wie einige seiner Derivate cyclische Struktur mit den beiden Hydroxylen in cis-Stellung besitzt. Meine Werte dürften nicht zu derartigen Schlüssen berechtigen. Der Widerspruch läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß die Verbindung mit Borsäure als Keton reagiert.

Die Ergebnisse von Messungen mit einigen Verbindungen verschiedener Körperklassen werden schließlich in Tabelle VI mitgeteilt.

3. Über eine Modifikation der Methode

Es war zu vermuten, daß die Arsenmethode einen Beitrag zu den Konfigurationsfragen der höheren Alkohole und der Zuckerarten liefern konnte. Da indessen diese Körper in dem bisher benutzten Lösungsmittel, Eisessig, schwer löslich sind,

Tabelle VI

	M	g	V	v	L_S
		$v_0 = 2{,}44$			
Tritanol, $(C_6H_5)_3COH$	260,1	0,0891	5	2,61	0,012
Acetylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$.	100,1	1411	5	2,74	013
Saligenin, $HO.C_6H_4.CH_2OH$	124,1	1634	4	3,04	023
Etylenmercaptan, $C_2H_4(SH)_2$	94,2	0808	5	4,73	174
Dimethylglyoxim, $(CH_3)_2C_2(NOH)_2$ . .	116,1	0830	5	2,65	018
Benzildioxim-β, $(C_6H_5)_2C_2(NOH)_2$ . . .	240,1	0679	4	2,53	016
„ -γ	240,1	1428	4	2,88	037

habe ich versucht, die Heterogengleichgewichte mit anderen flüssigen Medien zu realisieren. Die Resultate einiger Messungen mit As_2O_3 als Bodensubstanz und Wasser als Medium sind in Tabelle VII zusammengestellt. Die verhältnismäßig große Eigenlöslichkeit des Trioxyds in Wasser ist ein Nachteil; um deutliche Effekte zu erhalten, muß die Konzentration der Alkohole größer als sonst sein. L wurde wie früher berechnet (L'_T).

Tabelle VII

$v_0 = 15{,}80$

	M	g	V	v	L'_T	L_T
Äthylenglykol, $C_2H_4(OH)_2$ . .	62,1	0,2443	5	16,10	0,005	0,150
Trimethylenglykol, $C_3H_6(OH)_2$.	76,1	2658	5	14,59	neg.	030
Pinakon, $C_2(CH_3)_4(OH)_2$ . . .	118,1	2966	5	17,90	052	275
d-Weinsäure, $(CHOH.COOH)_2$.	150	4875	5	18,50	052	165
Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$	122	4079	5	21,00	097	900
Mannit, $C_6H_8(OH)_6$	182	5254	5	29,90	306	—
Dulcit, $C_6H_8(OH)_6$	182	5330	5	37,18	455	—

Die ermittelten Löslichkeitseinflüsse sind im allgemeinen kleiner als die entsprechenden in Eisessig, was ja wegen der Hydrolyse der entstehenden Ester zu erwarten ist. Qualitativ stimmen sie mit den Hauptergebnissen dieser Untersuchung überein. Besonders beachtenswert ist der große Einfluß von angehäuften Hydroxylgruppen und der Unterschied zwischen den isomeren Zuckeralkoholen.

Die Löslichkeit des Trioxyds wird, wie ersichtlich, durch Trimethylenglykol erniedrigt. Ohne Rücksicht auf eine even-

tuelle chemische Reaktion kann es a priori als wahrscheinlich betrachtet werden, daß die Löslichkeit einer anorganischen Verbindung in Wasser von einem mehrwertigen Alkohol herabgesetzt wird. Dieser „Aussalzeffekt" erklärt nun eine sonst merkwürdige Tatsache: die Kurven, die den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Glykolkonzentration veranschaulichen, sind nämlich für einige Substanzen (Äthylenglykol, Brenzcatechin, Mesoweinsäure) schwach **S**-förmig gekrümmt. Die L-Werte gehen durch ein flaches Maximum. Tabelle VIII enthält die mit Brenzcatechin für As_2O_3 in Eisessig ermittelten

Tabelle VIII

$v_0 = 0{,}11$. $M = 110{,}1$

g	V	v	L_T
0,0507	8	2,00	0,410
0589	6	3,17	416
0590	5	4,04	460
0915	5	6,77	498
1480	5	9,78	453
1800	5	11,07	418
2729	5	(9,15)	

Zahlen und Fig. 1 gibt ein schematisches Bild der Verhältnisse. Ich bin geneigt anzunehmen, daß die Glykolmoleküle

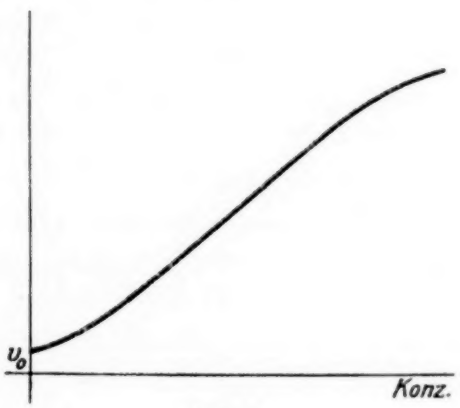


Fig. 1

auf die Moleküle der Arsenverbindung „aussalzend" wirken. Es würde also das zunächst paradoxal erscheinende Verhältnis bestehen, daß dieselbe Verbindung löslichkeits-steigernd und -erniedrigend wirkt! Aus dem gesamten Material ist leicht

zu ersehen, daß durchaus nicht alle organischen Verbindungen die Eigenlöslichkeit der Arsenverbindungen herabsetzen. Bei Arsonessigsäure wurde bei den bisher studierten ungefähr 70 Körpern niemals ein negativer Effekt gefunden. Die Mittelwerte von L und die Werte der Gleichgewichtskonstanten sind nach meinen Erfahrungen von diesen, numerisch kleinen „Unregelmäßigkeiten" nicht beeinflußt.

4. Einige präparative Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen mit Arsonessigsäure und Arsentrioxyd laufen mit einer einzigen Ausnahme parallel: für Pentaerythrit ist L_S klein, 0,090, L_T dagegen sehr groß, 0,960. Mehrere Versuche, Pentaerythritester von Arsonessigsäure und Arsensäure darzustellen, sind gescheitert.

Pentaerythrit-Arsenigsäure

Ein Gemenge von 2 Mol. Pentaerythrit mit 1 Mol. As_2O_3 schmilzt bei gelindem Erhitzen zu einer klaren Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und bei neuerlichem Erhitzen bei ungefähr 90° schmilzt. Das Reaktionsprodukt ist in warmem Chloroform, Aceton, Alkohol und Pyridin gut löslich, aus den Lösungen krystallisieren keine einheitlichen Verbindungen. (Der Arsengehalt schwankte zwischen 28,3% und 35,2%.) Durch sehr vorsichtige Vakuumdestillation habe ich aus der Schmelze eine Verbindung isolieren können. Ich erhielt bei drei Versuchen ein zähes, wasserhelles Destillat, das fast sogleich krystallisierte (die Destillation wird am bestem im Säbelkolben ausgeführt). Schmp. 102—103°.

Präparat I. Siedepunkt bei 11 mm 160—165°:
0,0933 g verbrauchten 17,83 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
0,1078 g gaben 0,1134 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.

Präparat II. Siedepunkt bei 11 mm 169—170°:
0,0969 g verbrauchten 18,60 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.

	Berechnet für $C_5H_9O_4As$ (208,0):	Gefunden: I.	II.
As	36,04	35,82	35,97 %
C	28,85	28,70	— „
H	4,4	4,5	— „

Die Existenz einer Verbindung, die auf 1 Atom As 1 Mol. des vierwertigen Alkohols enthält, ist also sichergestellt. Sie

ist als der einzige bisher bekannte Ester eines β-Glykols und einer **As**-Säure von Interesse. Für diesen Körper kommen folgende zwei Formeln in Betracht:

1. $H-O-CH_2-C(CH_2O)_3As$

2. $\overset{+}{H}\left[C(CH_2O)_3As\right]^-$

Von diesen halte ich die Formel 2 mit koordinativ vierwertigem Arsen für die wahrscheinlichste. Unter Annahme pyramidaler Konfiguration des Pentaerythrits schlage ich folgende Raumformel für das negative „komplexe" Ion vor (Fig. 2). Die Bedingung für einen derartigen Molekularbau besteht darin, daß die vier Koordinationsstellen des dreiwertigen Arsens in derselben Ebene liegen (in einem „Koordinationsquadrat"). Es ist jedoch nicht notwendig, daß das Zentralatom selbst in dieser Ebene liegt. Es ist nicht befremdend, daß keine beständigen Ester des Pentaerythrits bekannt sind mit Säuren mit fünfwertigem Arsen, wo die Bindestellen in den Eckpunkten eines Oktaeders liegen.

Fig. 2

Erythrit–Arsenigsäure

2 Mol. gewöhnlicher Erythrit und 1 Mol. As_2O_3 wurden zusammen vorsichtig erwärmt, wobei Wasser entweicht und eine klare Lösung entsteht. Bei 12 mm destilliert bei ungefähr 160° eine sehr viscose Flüssigkeit, die langsam zu Glas erstarrt. Das Produkt enthielt 37,5 % **As**, während für eine mit dem Pentaerythritester analoge Verbindung 38,5 % berechnet wird.

Dipinakon–Arsenigsäure

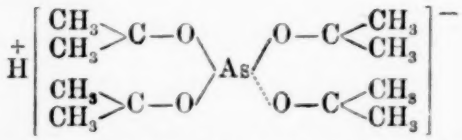
Pinakon löst, wie Glykol und Glycerin, in der Wärme beträchtliche Mengen As_2O_3. Eine Schmelze mit 4 Mol. Pinakon und 1 Mol. As_2O_3 erstarrt beim Abkühlen vollständig. Durch

Vakuumdestillation kann daraus ein Ester erhalten werden, der aus Chloroform umkrystallisiert werden kann. Schmp. 110°.

0,1208 g verbrauchten 15,73 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.

Berechnet für $C_{12}H_{25}O_4As$ (308,2):		Gefunden:
As	24,33	24,40 %

Als Strukturformel wird in Analogie mit dem Vorhergehenden angenommen:



Hier ist indessen keine Annahme über die Lage der Koordinationsstellen nötig.

In Pyridin und Anilin ist die Verbindung leicht löslich; aus den Lösungen krystallisiert die ursprüngliche Verbindung.

Versuche mit Kakodylsäure haben gezeigt, daß sich Ester von Glykol, Pinakon und Pentaerythrit unter den für Ester von As_2O_3 und Säuren $RAsO(OH)_2$ gefundenen Bedingungen nicht darstellen lassen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Literaturhinweise

1. Englund, dies. Journ. [2] **122**, 121 (1929).
2. Böeseken, Rec. **40**, 553 (1922); Bull. soc. Belg. **37**, 385 (1928).
3. Böeseken u. Cohen, Rec. **47**, 839 (1928).
4. Halpern, Monatsh. **22**, 63 (1901).
5. Semmler, Ber. **39**, 2852 (1906).
6. Dworzak u. Lasch, Monatsh. **51**, 59 (1929).
7. Hill u. Hibbert, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 3124 (1923).
8. Hibbert u. Timm, Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 1283 (1924).
9. Dworzak u. Herrmann, Monatsh. **52**, 83 (1929).
10. Petrenko-Kritschenko u. Konschin, Ann. Chem. **342**, 51 (1905).
11. Hermans, Z. f. phys. Chem. **113**, 337 (1924).
12. Wojnicz-Sianozencki, Roczniki Chemji **1**, 244 (1921); ref. Chem. Zentralbl. **1923**, III, 191.
13. Meulenhoff, Diss. Delft 1924.
14. Böeseken u. Ouwehand, Rec. **40**, 574 (1921).
15. Böeseken u. Dommisse, Rec. **45**, 493 (1926).